

脂微粒子の凝集物形成を抑えることができるため、凝集物起因の傷の発生を無くすことが可能である。

【0015】

また、前記アクリル系共重合体が、少なくともポリフルオロアルキレン基を有するアクリル酸エステルの重合単位と、アルキレンオキサイドユニットを含有する（メタ）アクリル酸モノエステルの重合単位から得られた重合体、或いは少なくともポリフルオロアルキレンユニット並びにアルキレンオキサイドユニットの両方を含有するアクリル酸モノエステルの重合単位により得られた重合体であることにより、表面層用の塗料に含まれる樹脂微粒子の分散安定が向上し、長期間にわたり塗料を使用することが可能となる。

【0016】

また、前記アルキレンオキサイドユニットがエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドであることにより、表面層と下層との密着性が向上する。更に、ポリフルオロアルキレン基のフッ素原子数が7～30であるアクリル系共重合体により、表面層に含有させるフッ素或いはケイ素原子含有樹脂微粒子の粒径の範囲で選択することが可能となり、フッ素或いは珪素原子含有樹脂微粒子による光散乱や凝集物形成を引き起こすことなく感光層の表面性の制御を行うことが可能となる。

【0017】

また、前記アクリル系共重合体が、アルキレン基の炭素原子数が2～12であるアクリル酸アルキルエステルの重合単位を含有する共重合体である場合は、高湿下における抵抗低下を起こすことが無いので、例えば放電生成物の付着が多い電子写真システムや表面層に導電性微粒子を含有させた感光体においても画像ボケを引き起こすことはない。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0019】

本発明に用いられる電子写真感光体の表面層には少なくともポリフルオロオレ

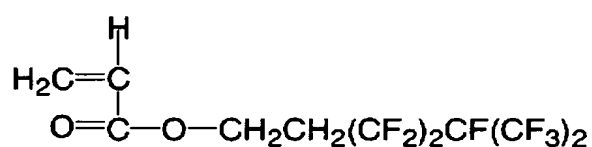
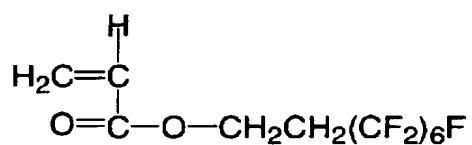
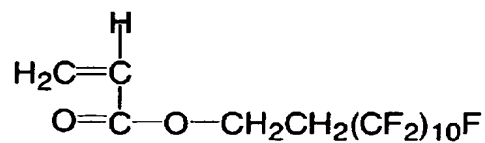
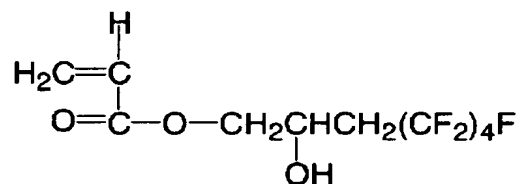
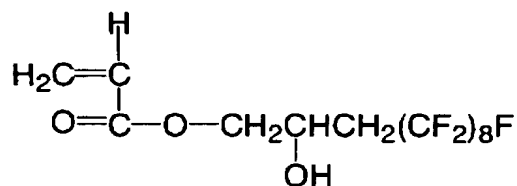
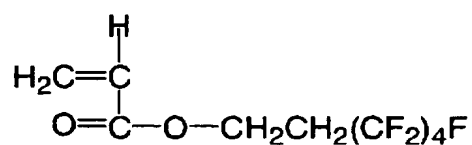
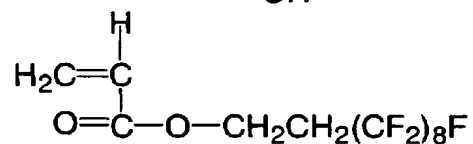
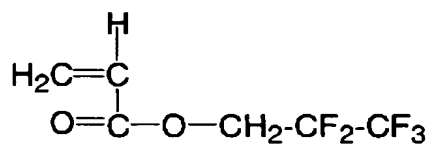
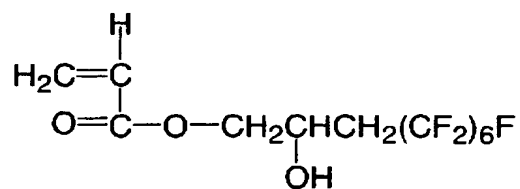
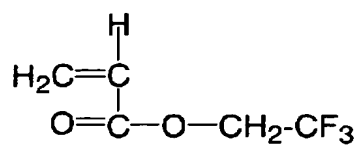
フィンユニット及びアルキレンオキサイドユニットを含有するアクリル系共重合体を含むことを特徴とするが、この共重合体を得る際に用いられるアクリルモノマーにはポリフルオロオレフィンユニット及びアルキレンオキサイドユニットを一つのアクリルモノマー分子内に同時に含有していても、或いはポリフルオロオレフィンユニットを有するアクリルモノマー分子と及びアルキレンオキサイドユニットを有するアクリルモノマーユニットの混合物であってもよい。ポリフルオロオレフィンユニットはフッ素原子の数が7～29、特には9～21が好ましい。フッ素原子の数が7未満である場合は、感光体表面の摩擦を低減させる効果が発揮されにくく、逆に30を越えれば、感光層中においても均一のこのアクリル共重合体を含有せしめることが困難となる。

【0020】

また、フッ素原子の数が30を超える場合には、表面層を、プロトン受容体パラメータ： δa が2以上である有機媒体を含有する塗料を用いて形成する場合には、この有機媒体における溶解性が低下し、均一のアクリル共重合体が表面層中に偏在したり、更に樹脂微粒子を安定に分散させたりする能力が低下する。ポリフルオロオレフィンユニットを有するアクリルモノマー分子の具体例としては、以下の様な化合物を挙げることができる。

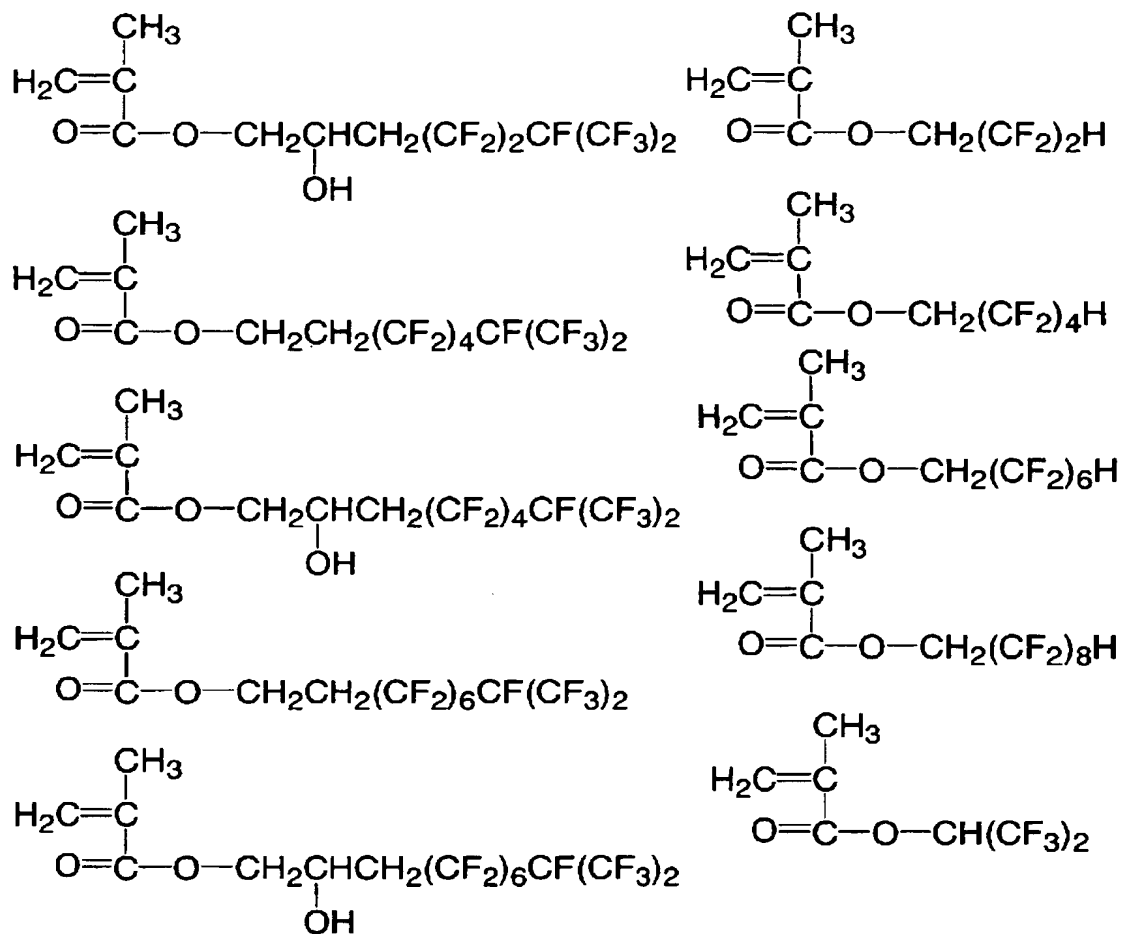
【0021】

【化 1】



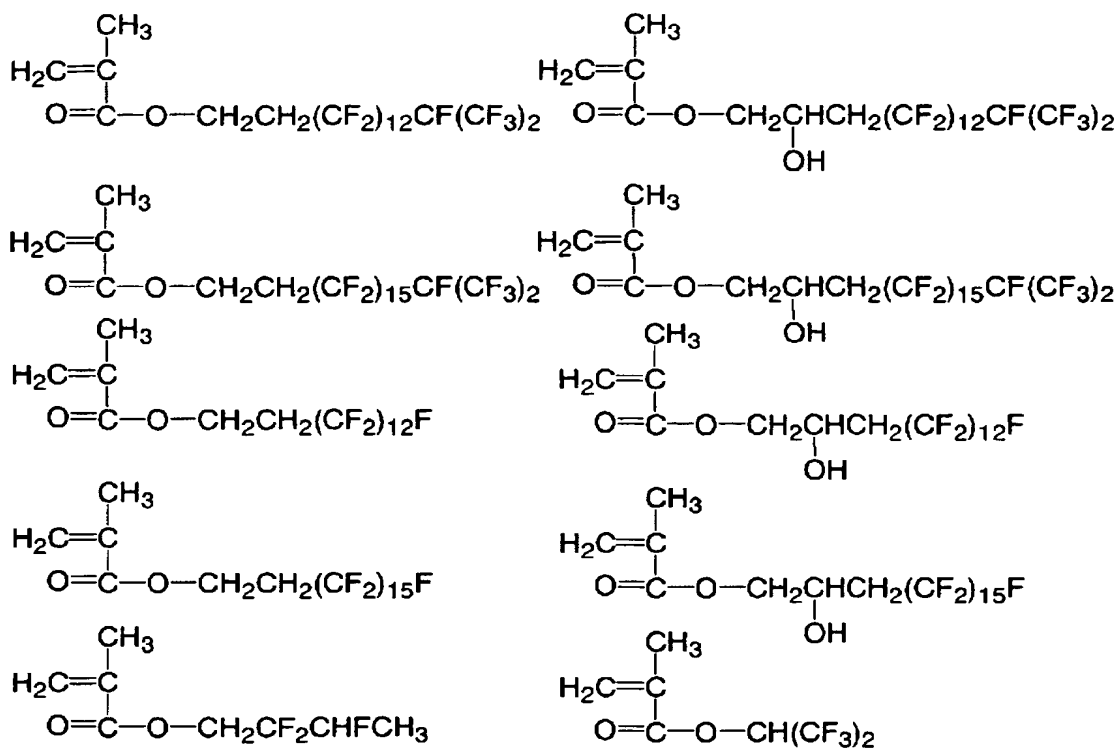
【 0 0 2 2 】

【化 2】



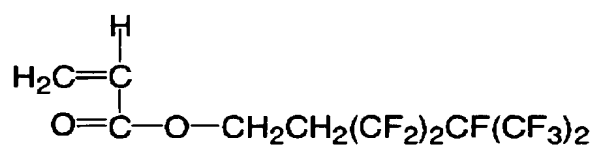
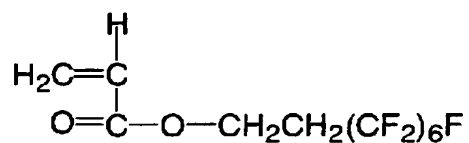
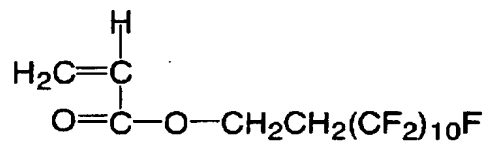
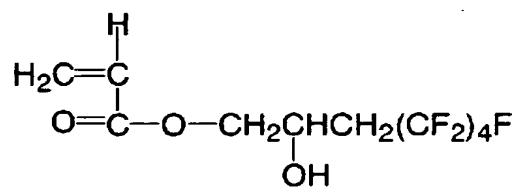
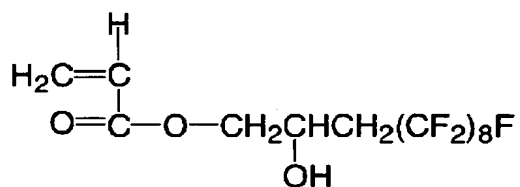
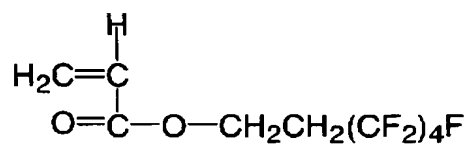
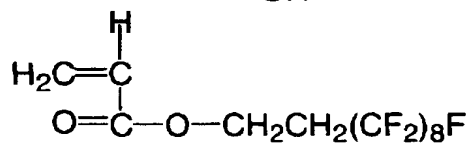
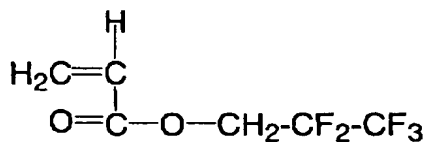
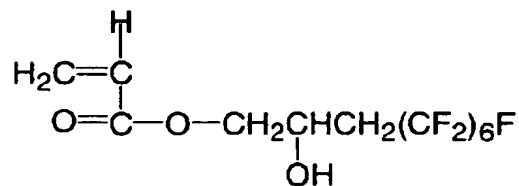
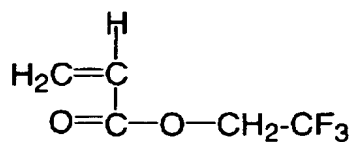
【 0 0 2 3 】

【化 3】



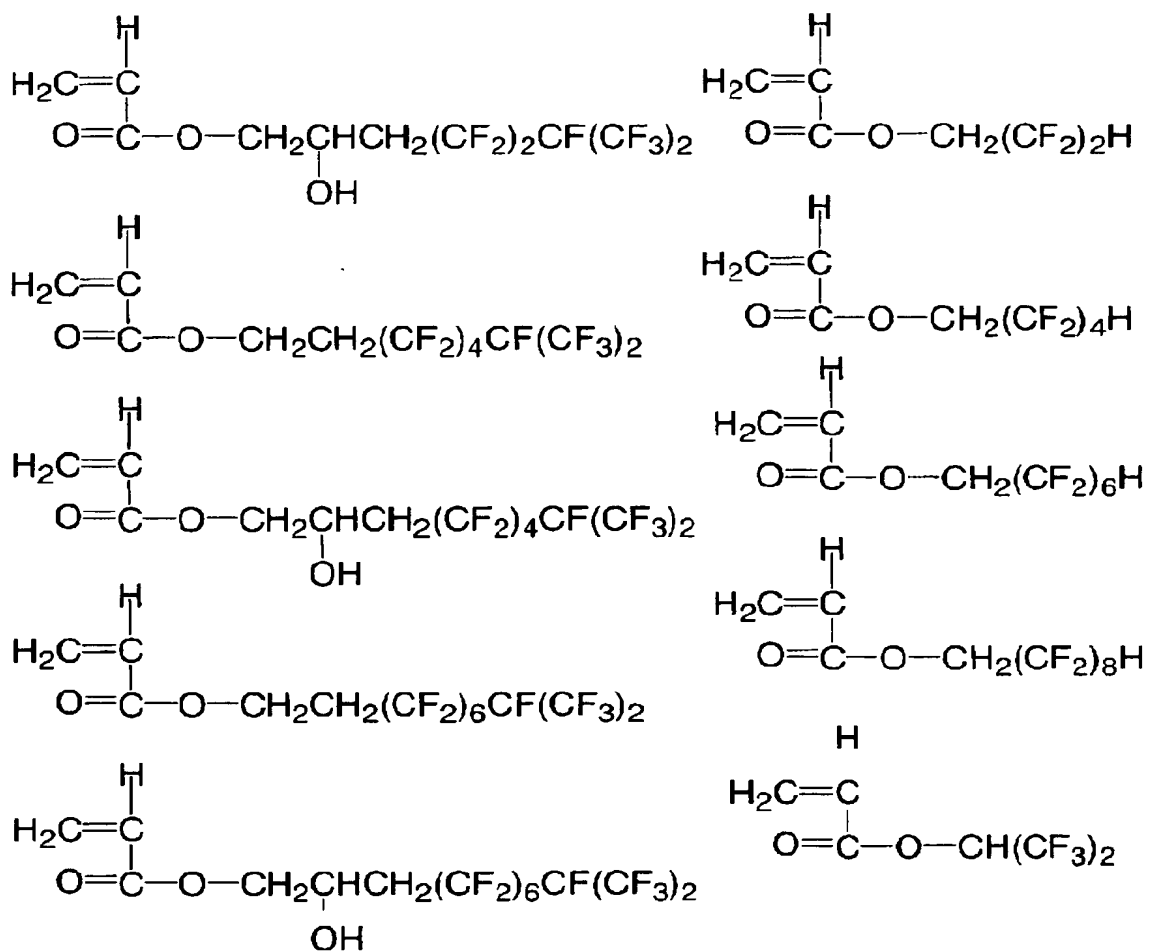
【 0 0 2 4 】

【化 4】



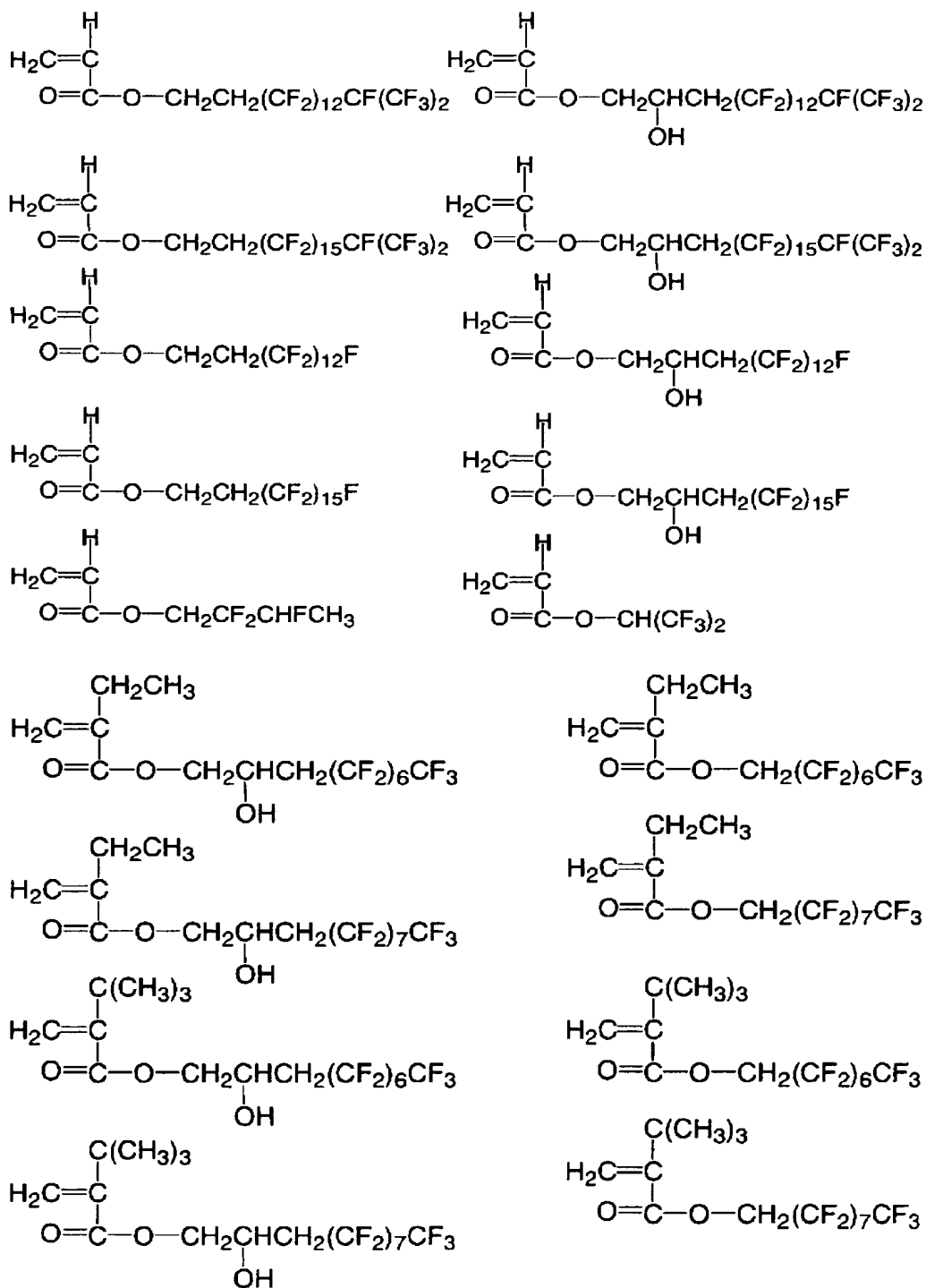
【 0 0 2 5 】

【化 5】



【 0 0 2 6 】

【化 6】



但し、本発明はこれらのアクリルモノマーより得られたアクリル共重合体のみに限定されるものではない。

【0027】

また、 $-R-$ をアルキレン基とすれば、アルキレンオキサイドユニットは $-R-O-$ の繰り返しとして表されるが、 R を構成する炭素数は2～4好ましくは2である。具体的にはエチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基である。 R を構成する炭素原子数が5以上になると、特に δa が2以上の溶媒に対する溶解性が欠しくなり、表面層中に均一に存在しにくく、表面層と下層との密着性が低下することになる。また、アルキレンオキサイド($-R-O-$)の繰り返しユニット数は3～20、好ましくは5～10である。この繰り返しユニット数が3未満であれば、アルキレンオキサイドユニットとしての効果が弱く、溶解性が欠しくなり、表面層中に均一に存在しにくく、表面層と下層との密着性が低下することになる。逆に、アルキレンオキサイドユニットの繰り返しユニット数が20より多くなると、表面層中での電荷の移動度が低下して残留電位の上昇を招いたり、帯電生成物の付着による感光体表面抵抗の増加が大きくなって画像ボケが発生したり、表面層が導電性微粒子を含有する場合には高湿下における表面層自体の抵抗低下が起きやすく、画像流れという弊害が発生したりする恐れがある。

【0028】

アルキレンオキサイドユニットを有するアクリルモノマー分子の具体例としては、以下の様な化合物を挙げることができる。

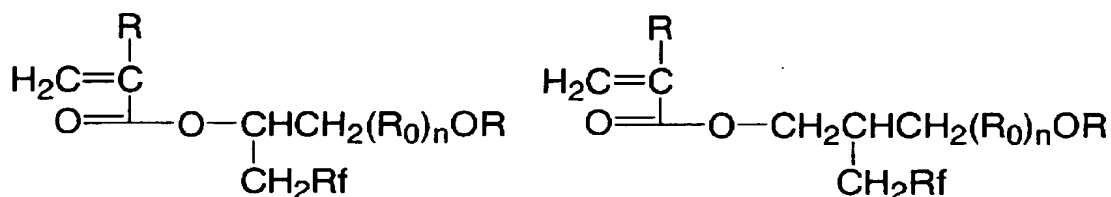
【0029】

【0031】

また、本発明におけるアクリル共重合体は、ポリフルオロオレフィンユニットとアルキレンオキサイドユニットの双方を含有するアクリルモノマーを用いて合成することも可能である。この場合のアクリルモノマーは下記一般式で表すことができる。

【0032】

【化9】



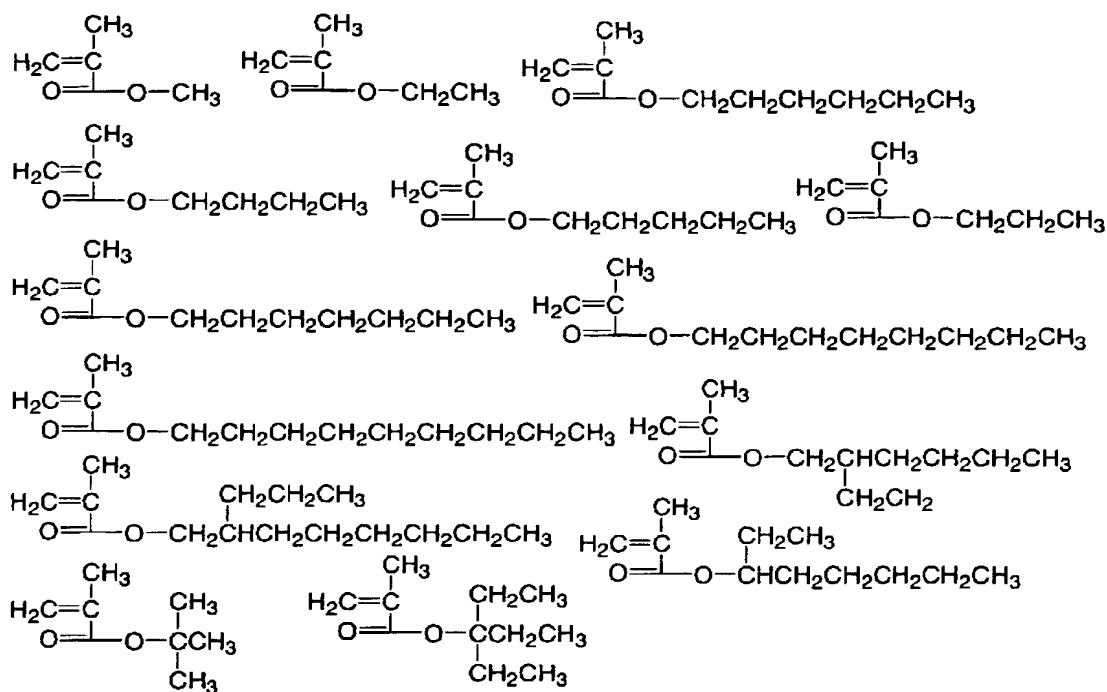
ここで、 R_0 はアルキレンオキサイドユニットであり、 Rf はポリフルオロオレフィンユニットを表し、 R は水素原子、若しくはメチル基を表す。先に述べた理由により、このアルキレンオキサイドの繰り返しユニット数 n は3～20であり、好ましくは5～10であり、ポリフルオロオレフィンユニット中のフッ素原子の数が7～29、特に11～21が好ましい。

【0033】

更に、本発明のアクリル系共重合体は上記のポリフルオロオレフィンユニット及びアルキレンオキサイドユニットを含有するアクリル以外に、例えば結着剤樹脂成分との相溶性を向上させる目的で第三のアクリル成分を含む共重合系とすることも可能である。この第三のアクリル成分としては、以下の化合物を挙げることができる。

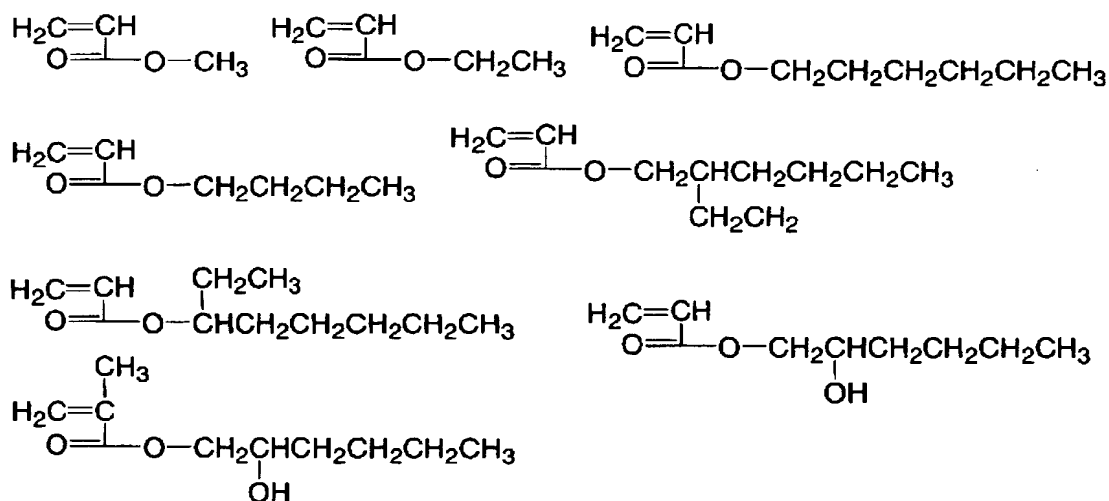
【0034】

【化 10】



【0035】

【化 11】



本発明の電子写真感光体の表面層は、プロトン受容体パラメータ： δa が2以上であり、かつ、沸点が50℃以上、120℃以下の有機媒体を含有する塗料により作製することが好ましい。通常溶剤の特性を表す指標としては溶解度パラメータ： δ が用いられるが、この指標は種々の分子間相互作用により分散溶解度パラメータ、双極子配向パラメータ、プロトン受容体パラメータ、プロトン供与体

パラメータに分けられる。

【0036】

本発明者らは、この溶解度パラメータについて鋭意検討を重ねた結果、特にパーフルオロアルキレンユニット及びアルキレンオキサイドユニットを含むアクリル共重合体を表面層に含有させるためには、プロトン受容体パラメータ： δa が特に重要なパラメータであり、一般に有機化合物の溶解性がある有機媒体であっても δa が小さいものは、表面層以外への影響が大きくかつ、本発明に用いるアクリル共重合体を均一に表面層に存在させることが困難になることを見出した。このプロトン受容体パラメータ及び沸点の条件を満たす有機溶媒の一例を下記表にまとめて示した。

【0037】

【表1】

有機媒体	組成式	δa	沸点/℃
アセトン	C_3H_6O	2.5	56.2
アセトニトリル	C_2H_3N	2.5	81.6
1,4-ジオキサン	$C_4H_8O_2$	3.0	101.3
エタノール	C_2H_6O	5.0	78.3
酢酸エチル	$C_4H_8O_2$	2.0	77.1
メタノール	CH_4O	7.5	64.8
テトラヒドロフラン	C_4H_8O	3.0	66.0
1-プロパノール	C_3H_8O	5.0	97.5

更に、浸漬塗布にて表面層を形成させる場合は、下層への影響を鑑みると、 δa が2以上で、且つ、酸素以外のヘテロ原子を含有しない非芳香族系の媒体が適している。

【0038】

また、本発明において表面層は、電子写真感光体の決着樹脂として従来公知のポリアリレート、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリスチレン、ポリアクリレート等の熱可塑性樹脂を用いることが可能であるが、フェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、イソシアネート、アクリル樹脂、シロキサン樹脂等の硬化性樹脂を用いることにより、少なくともポリフルオロオレフィンユニット及び

アルキレンオキサイドユニットを含有する数平均分子量 2000～20000 のアクリル系共重合体、更には樹脂微粒子を含有させた系での相乗効果的作用が引き出され、機械的強度、転写効率を同時に且つ、光散乱による画質劣化、凝集物による傷発生、表面層の抵抗低下、残留電位の上昇、ゴースト画像の発生といった弊害を引き起こすことなく達成することができる。

【0039】

特に、これらの硬化性樹脂の中でも、硬化前の段階でヒドロキシ基を含有する化合物と、少なくともポリフルオロオレフィンユニット及びアルキレンオキサイドユニットを含有する数平均分子量 2000～20000 のアクリル系共重合体、更には樹脂微粒子を含有させた系の組合せにおいては、樹脂粒子含有による弊害も無く、電子写真感光体の機械的強度、電気的耐性、接触部材との摩擦低減、転写効率を同時に且つ、光散乱による画質劣化、凝集物による傷発生、表面層の抵抗低下、残留電位の上昇、ゴースト画像の発生、表面層の密着性の低下といった弊害を引き起こすことなく達成することが可能になる。

【0040】

本発明において、表面層には電荷輸送物質、及び／又は導電性微粒子を含有させることが可能である。これらの導電性微粒子は、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化ビスマス、グラファイト、カーボンブラック、インジウムをドーピングした酸化スズ、アンチモンをドーピングした酸化スズ及び酸化ジルコニウム等の従来公知の材料より選択することが可能である。これらの導電性粒子は一種類もしくは二種類以上を混合して用いる。二種類以上を混合した場合には固溶体または融着の形をとってもよい。

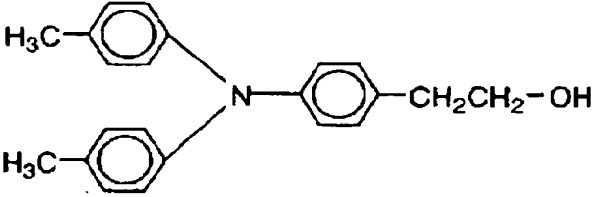
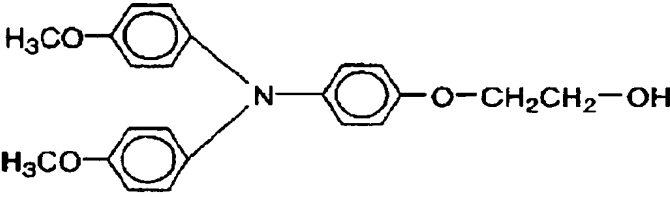
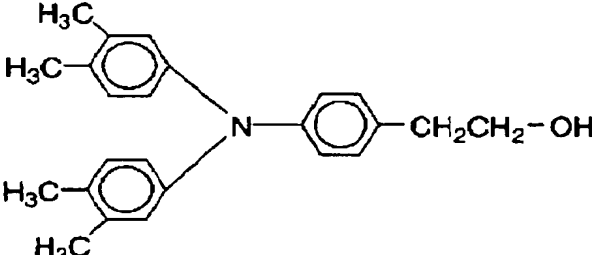
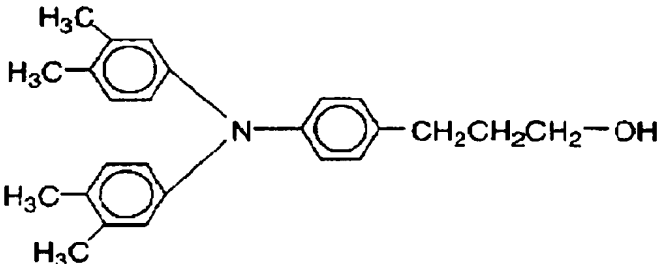
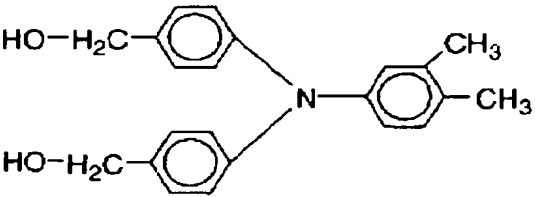
【0041】

本発明の感光体の最表面層には電荷輸送材料を含有させることも可能であるが、この場合の電荷輸送材料は従来公知の各種トリアリールアミン系化合物、各種ヒドラゾン系化合物、各種スチリル系化合物、各種スチルベン系化合物、各種ピラゾリン系化合物、各種オキサゾール系化合物、各種チアゾール系化合物、各種トリアリールメタン系化合物等を用いることが可能である。更に、本発明の電子写真感光体の表面層が硬化性樹脂を用いて形成されている場合、先に述べた通り

、硬化前の段階でヒドロキシ基を含有する化合物と、少なくともポリフルオロオレフィンユニット及びアルキレンオキサイドユニットを含有する数平均分子量 2 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0 のアクリル系共重合体、更には樹脂微粒子を含有させた系の組合せにおいて、特に優れた特性を発揮することが本発明者により見出されたが、最表面層に硬化性化合物、樹脂微粒子並びに電荷輸送材料の少なくとも三成分を含有させる場合には、硬化前の状態において電荷輸送材料にもヒドロキシ基を含有させることがより好ましい。このようなヒドロキシ基を含有する電荷輸送材料として、下記に示す化合物を用いることが可能である。

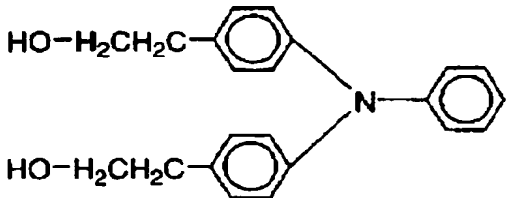
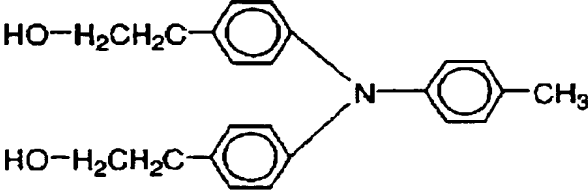
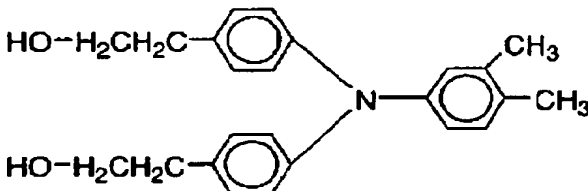
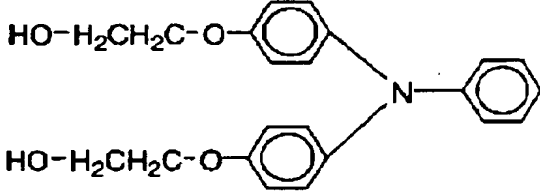
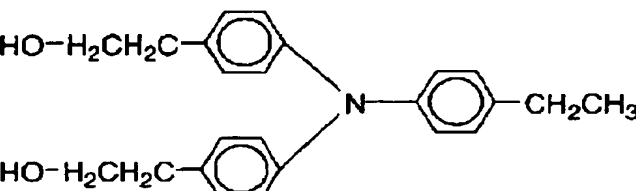
【 0 0 4 2 】

【表 2】

No.	化 合 物 例
1	
2	
3	
4	
5	

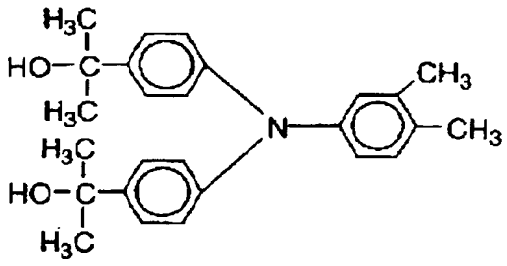
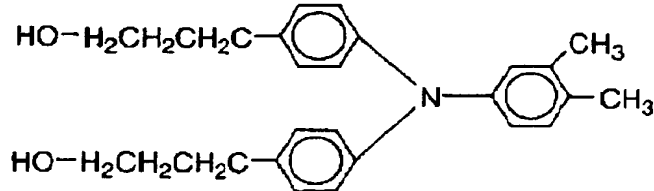
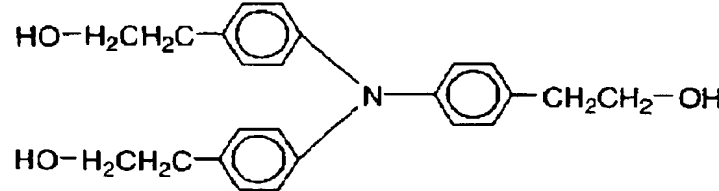
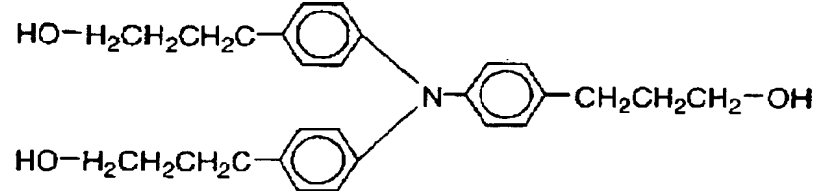
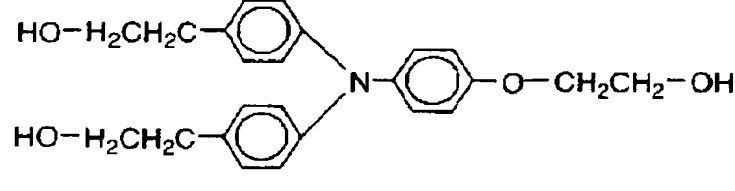
【0043】

【表 3】

No.	化 合 物 例
6	
7	
8	
9	
10	

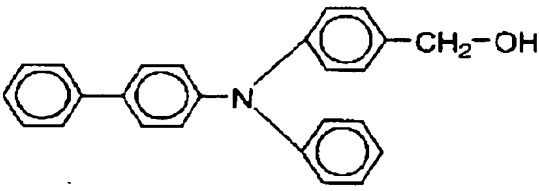
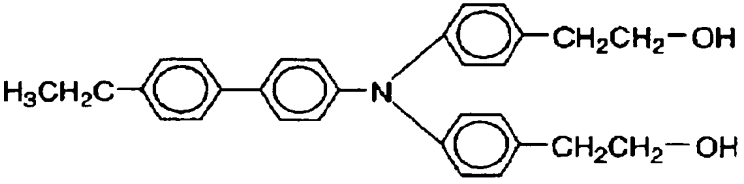
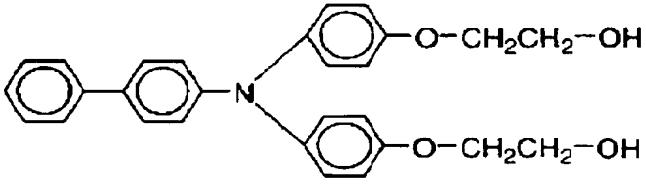
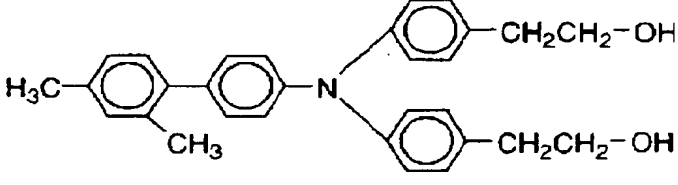
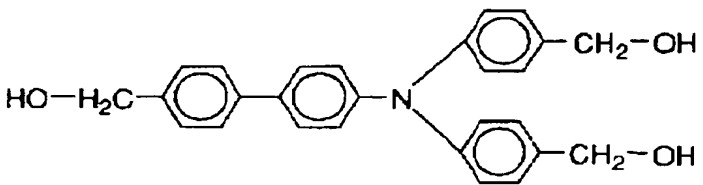
【0044】

【表 4】

No.	化 合 物 例
11	
12	
13	
14	
15	

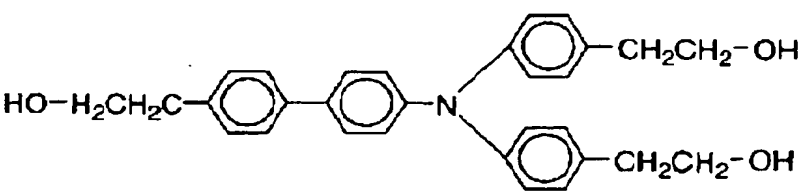
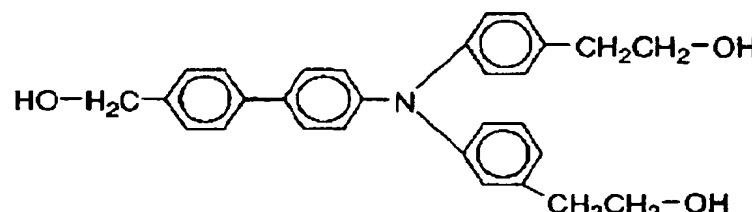
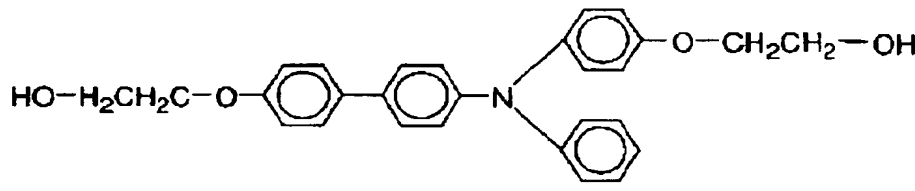
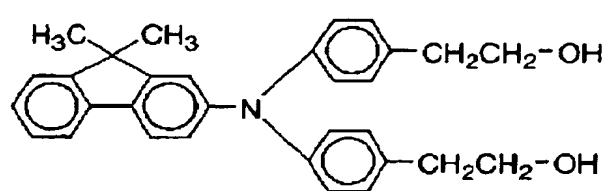
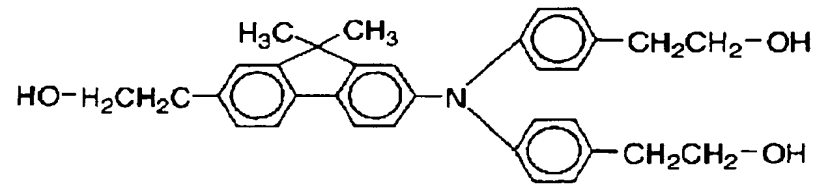
【0045】

【表 5】

No.	化 合 物 例
16	
17	
18	
19	
20	

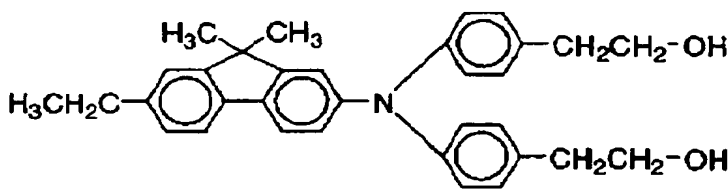
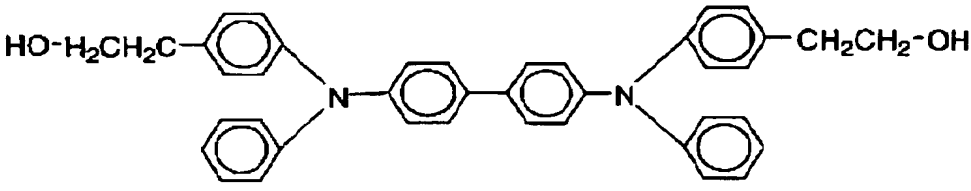
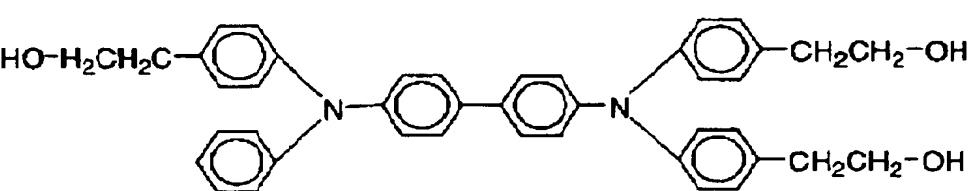
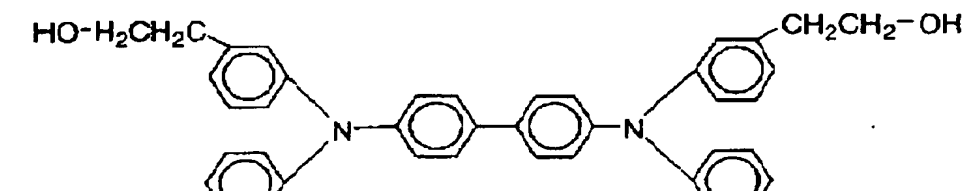
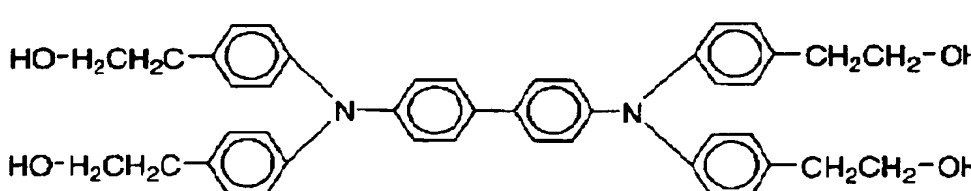
【0046】

【表 6】

No.	化 合 物 例
21	
22	
23	
24	
25	

【0047】

【表 7】

No.	化 合 物 例
26	
27	
28	
29	
30	

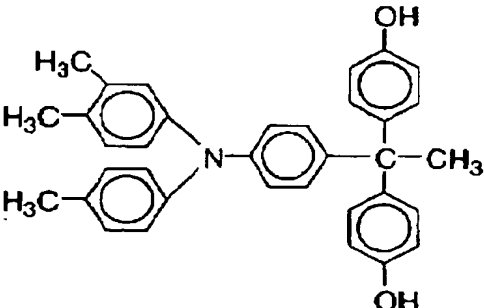
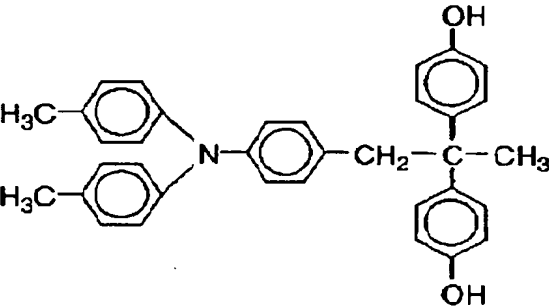
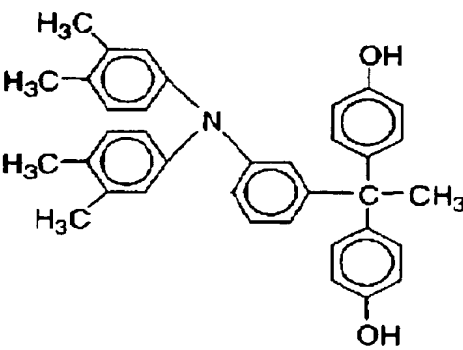
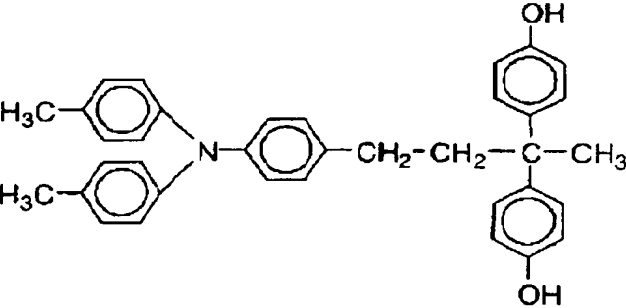
【0048】

【表 8】

No.	化 合 物 例
31	
32	
33	
34	

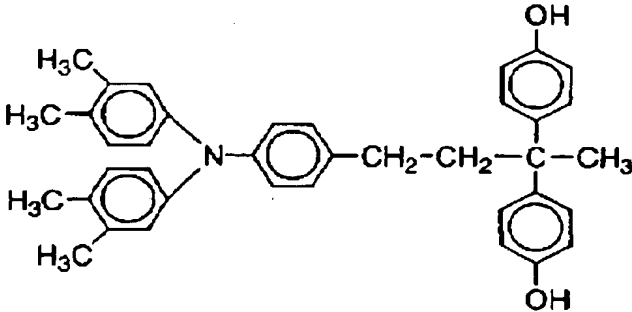
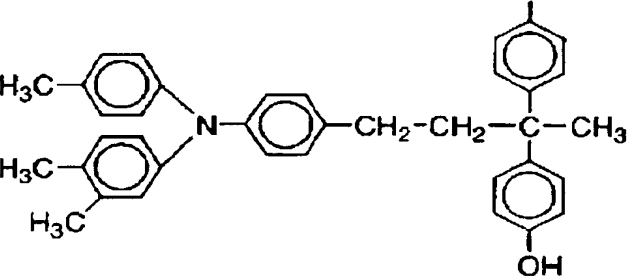
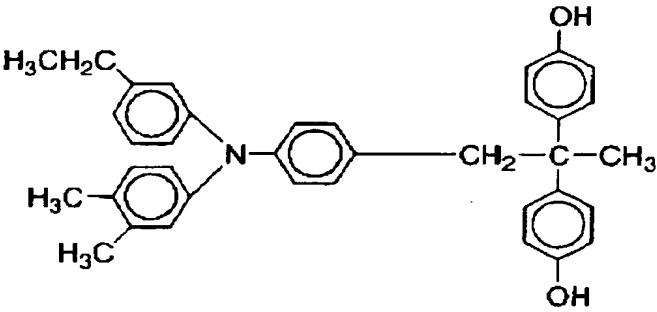
【 0 0 4 9 】

【表 9】

No.	化 合 物 例
35	
36	
37	
38	

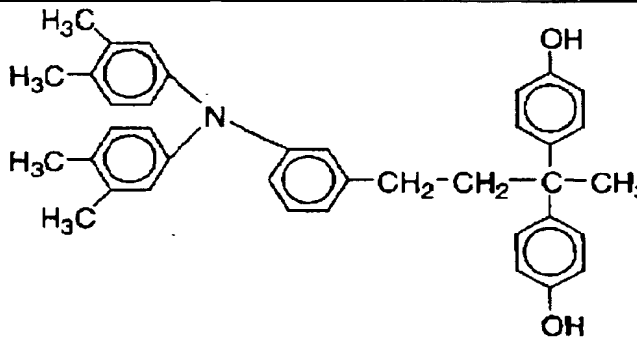
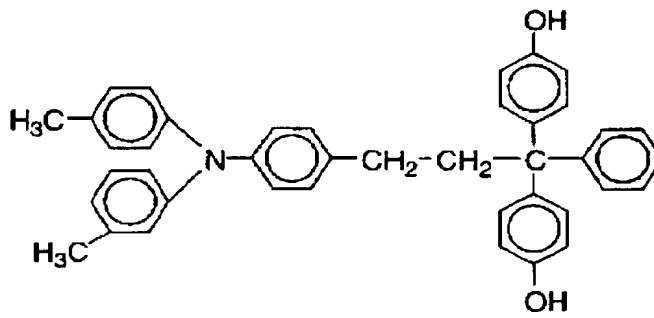
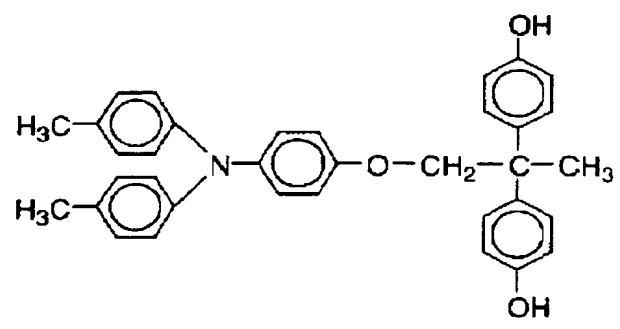
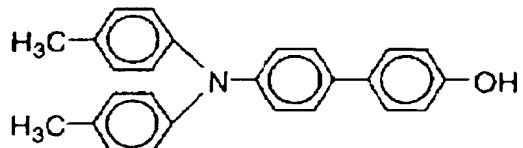
【0050】

【表 10】

No.	化 合 物 例
39	
40	
41	

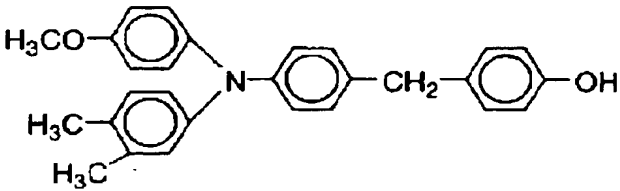
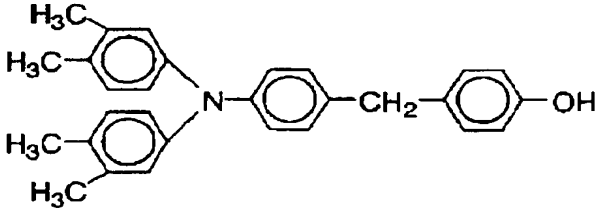
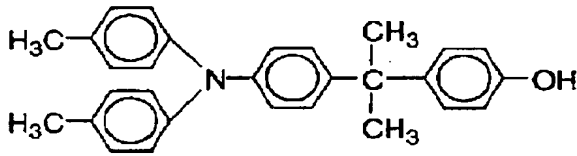
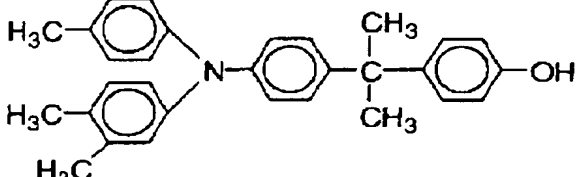
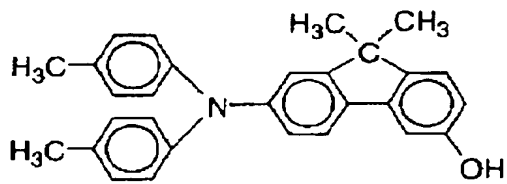
【0051】

【表 11】

No.	化 合 物 例
42	
43	
44	
45	

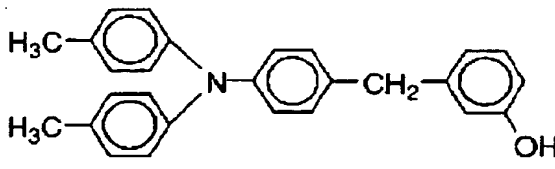
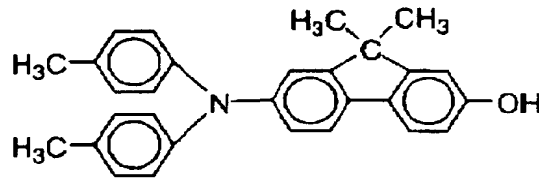
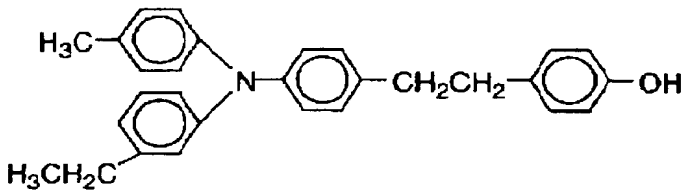
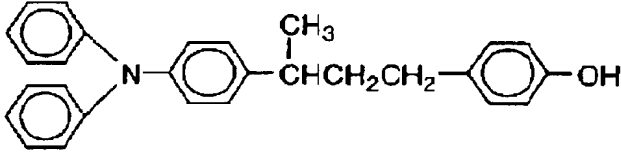
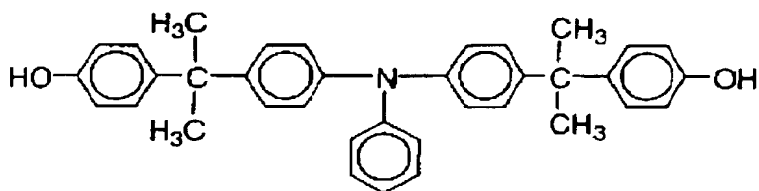
【0052】

【表 12】

No.	化 合 物 例
46	
47	
48	
49	
50	

【0053】

【表 13】

No.	化 合 物 例
51	
52	
53	
54	
55	

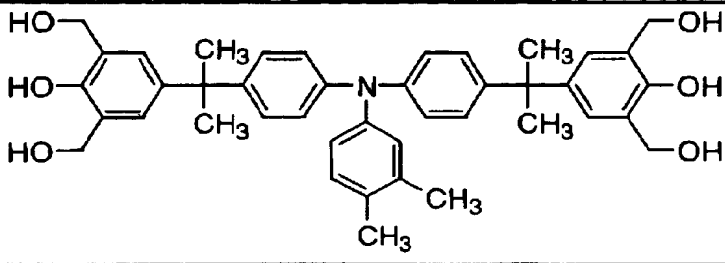
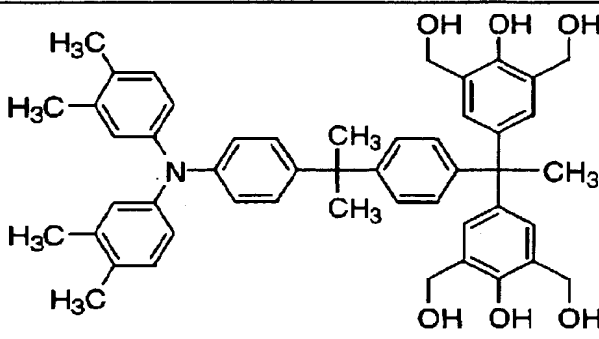
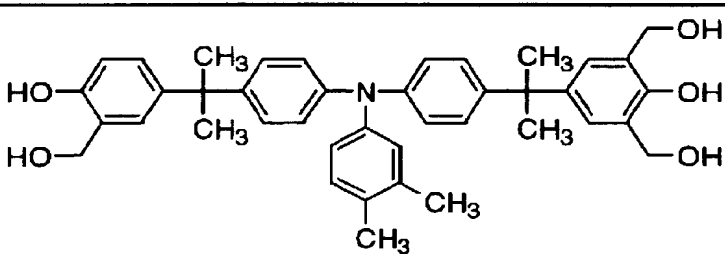
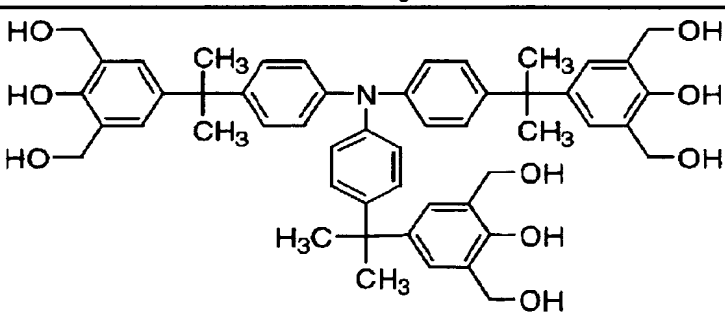
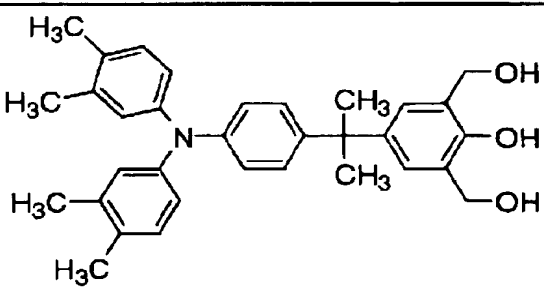
【0054】

【表 14】

No.	化 合 物 例
56	
57	
58	
59	
60	

【0055】

【表 15】

No.	化合物例
61	
62	
63	
64	
65	

本発明の電子写真感光体の最表面層には樹脂微粒子を含有させることも可能であるが、この樹脂微粒子の例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメ

チレンオキサイド、ポリスチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリジクロロジフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、及びテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体群から選ばれた1種または2種以上から構成されているものである。これらの樹脂粒子の中でも特に含フッ素樹脂微粒子と、本発明の特徴である少なくともポリフルオロオレフィンユニット及びアルキレンオキサイドユニットを含有する数平均分子量2000～20000のアクリル系共重合体との組合せで特に優れた特性が引き出される。樹脂微粒子の粒子径としては0.01～10 μ m、好ましくは0.05～2.0 μ m、更に好ましくは0.1～0.8 μ mの粒径のものが使用可能である。

【0056】

本発明の最表面層の塗布方法としては、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ローラーコーティング法、マイヤーバーコーティング法及びブレードコーティング法等の一般的な塗工方法を用いることができる。

【0057】

本発明においては、前記最表面層中に、帯電時に発生するオゾンやNO_x等の活性物質の付着による表面層の劣化等を防止する目的で、酸化防止剤の添加材を加えてもよい。

【0058】

次に、感光層について以下に説明する。

【0059】

本発明の感光体は主に積層構造を有することが好ましい。図1(a)の電子写真感光体は、導電性支持体4の上に電荷発生層3、電荷輸送層2、更に少なくともポリフルオロオレフィンユニット及びアルキレンオキサイドユニットを含有する数平均分子量2000～20000のアクリル系共重合体を含有する最表面層1を設けている。

【0060】

また、図1の(b)、(c)の様に導電性支持体と電荷発生層の間に、結着層5、更には干渉縞防止等を目的とする下引き層6を設けてもよい。

【0061】

また、図1の(d)は導電性支持体4の上に電荷発生層3が順に設けており、更に直接電荷発生層3の上に本発明の少なくともポリフルオロオレフィンユニット及びアルキレンオキサイドユニットを含有する数平均分子量2000～20000のアクリル系共重合体を含む最表面層1を設けている例である。

【0062】

本発明の最表面層の膜厚は、感光体の層構成にも依存するが、薄すぎると感光体の耐久性を損ない、厚すぎると最表面層を設けたことによる残留電位が上昇するため、適度な厚さにする必要がある。具体的には図1の(a)、(b)、及び(c)の様に電荷輸送層の上に本発明の最表面層を設ける場合は、 $0.1\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ の範囲にするべきであり、好ましくは $0.5\mu\text{m}$ ～ $7\mu\text{m}$ の範囲にすべきである。また、図1の(d)の様に電荷発生層3の上に直接本発明の最表面層1を設ける場合は、 $3\mu\text{m}$ ～ $40\mu\text{m}$ の範囲にするべきであり、より好ましくは $8\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ の範囲にすべきである。

【0063】

導電性支持体4としては、支持体自身が導電性を持つもの、例えばアルミニウム、アルミニウム合金、ステンレススチールなどを用いることができ、その他にアルミニウム、アルミニウム合金、酸化インジウム－酸化スズ合金などを真空蒸着によって被膜形成された層を有する前記導電性支持体やプラスチック、導電性微粒子（例えば、カーボンブラック、酸化スズ、酸化チタン、銀粒子など）を適当なバインダーとともにプラスチックや紙に含浸した支持体、導電性バインダーを有するプラスチックなどを用いることができる。

【0064】

また、導電性支持体と感光層の間には、バリアー機能と接着機能を持つ結着層（接着層）を設けることができる。

【0065】

結着層は感光層の接着性改良、塗工性改良、支持体の保護、支持体の欠陥の被覆、支持体からの電荷注入性改良、感光層の電氣的破壊に対する保護などのために形成される。結着層にはカゼイン、ポリビニルアルコール、エチルセルロース、エチレン-アクリル酸コポリマー、ポリアミド、変性ポリアミド、ポリウレタン、ゼラチン、酸化アルミニウムなどによって形成できる。結着層の膜厚は、5 μm 以下が好ましく、0.1 ~ 3 μm がより好ましい。

【0066】

本発明に用いられる電荷発生物質としては、(1) モノアゾ、ジスアゾ、トリスアゾ等のアゾ系顔料、(2) 金属フタロシアニン及び非金属フタロシアニン等のフタロシアニン系顔料、(3) インジゴ及びチオインジゴ等のインジゴ系顔料、(4) ペリレン酸無水物及びペリレン酸イミド等のペリレン系顔料、(5) アンスラキノン及びキノン型ピレン化合物等の多環キノン系顔料、(6) スクワリリウム色素、(7) ピリリウム塩及びチアピリリウム塩類、(8) トリフェニルメタン系色素、(9) セレン、テルル、アモルファスシリコン等の無機物質、(10) キナクリドン顔料、(11) アズレニウム塩顔料、(12) シアニン染料、(13) キサンテン色素、(14) キノンイミン色素、(15) スチリル色素、(16) 硫化カドミウム及び(17) 酸化亜鉛などが挙げられる。これらの電荷発生材料の中でも、例え本発明の特徴である少なくともポリフルオロオレフィンユニット及びアルキレンオキサイドユニットを含有する数平均分子量 2000 ~ 20000 のアクリル系共重合体が電荷発生材料を含む層に接触しうる層構成をとっていても、電荷の発生効率や電荷の注入性といった電子写真特性に及ぼす影響が少ない点で、アゾ顔料系、及びフタロシアニン系の電荷発生材料が好ましく、更には金属フタロシアニン系が好ましい。

【0067】

電荷発生層に用いる結着剤樹脂としては、例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアリレート樹脂、ブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ジアリルフタレート樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、フェノール樹脂、シリコン樹脂、ポリスルホン樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、尿素樹脂及

び塩過ビニル酢酸ビニル共重合体樹脂などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独、混合あるいは共重合体ポリマーとして1種または2種以上用いることができる。

【0068】

電荷発生層用塗料に用いる溶剤は、使用する樹脂や電荷発生物質の溶解性や分散安定性から選択されるが、有機溶剤としてはアルコール類、スルホキシド類、ケトン類、エーテル類、エステル類、脂肪族ハロゲン化炭化水素類または芳香族化合物などを用いることができる。

【0069】

電荷発生層3は、前記の電荷発生物質を0.3～4倍量の結着剤樹脂、および溶剤と共に、ホモジナイザー、超音波、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミルなどの方法でよく分散し、塗布、乾燥されて形成される。その厚みは、5 μm 以下、特に0.01～1 μm の範囲が好ましい。

【0070】

また、電荷発生層には、種々の増感剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤または公知の電荷発生物質を必要に応じて添加することもできる。

【0071】

用いられる電荷輸送物質としては各種トリアリールアミン系化合物、各種ヒドラゾン系化合物、各種スチリル系化合物、各種スチルベン系化合物、各種ピラゾリン系化合物、各種オキサゾール系化合物、各種チアゾール系化合物、各種トリアリールメタン系化合物等が挙げられる。

【0072】

電荷輸送層2を形成するのに用いられる結着剤樹脂としては、アクリル樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート、ポリサルホン、ポリフェニレンオキシド、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、アルキド樹脂、及び不飽和樹脂などから選ばれる樹脂が好ましい。特に好ましい樹脂としては、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ポリカーボネート樹脂またはジアリルフタレート樹脂が挙げられる。

【 0 0 7 3 】

電荷輸送層 2 は一般的には前記の電荷輸送物質と結着剤樹脂を溶剤に溶解し、塗布して形成する。電荷輸送物質と結着剤樹脂との混合割合は 2 : 1 ~ 1 : 2 程度である。溶剤としてはアセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、クロロベンゼン、クロロホルム、四塩化炭素などの塩素系炭化水素類などが用いられる。この溶液を塗布する際には、例えば浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法などのコーティング法を用いることができ、乾燥は 1 0 ℃ ~ 2 0 0 ℃、好ましくは 2 0 ℃ ~ 1 5 0 ℃ の範囲の温度で、5 分間 ~ 5 時間、好ましくは 1 0 分 ~ 2 時間の時間で送風乾燥または静止乾燥下で行うことができる。

【 0 0 7 4 】

電荷輸送層は、上述の電荷発生層と電氣的に接続されており、電界の存在下で電荷発生層から注入された電荷キャリアを受け取ると共に、これ等の電荷キャリアを保護層との界面まで輸送する機能を有している。この電荷輸送層には電荷キャリアを輸送する限界があり、必要以上にその膜厚を厚くすることはできないが、4 ~ 4 0 μm 、特には 6 ~ 3 0 μm 、更に好ましくは 7 ~ 1 8 μm の範囲が好ましい。

【 0 0 7 5 】

更に、電荷輸送層中に酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤または公知の電荷輸送物質を必要に応じて添加することもできる。一般に、この電荷輸送層を最表面層とする場合は、1 8 μm ~ 2 5 μm の範囲が好ましい。

【 0 0 7 6 】

本発明では更に、この電荷輸送層の上に、少なくともポリフルオロオレフィンユニット及びアルキレンオキサイドユニットを含有する数平均分子量 2 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0 のアクリル系共重合体、上層を塗布し、最表面層とすることも可能である。この層構成を有する電子写真感光体の場合、本発明の特徴である少なくともポリフルオロオレフィンユニット及びアルキレンオキサイドユニットを含有する数平均分子量 2 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0 のアクリル系共重合体自体が電荷発生層、

電荷発生材料に直接接触することがないため、電子写真プロセスにおける電荷発生や電荷発生層から電荷輸送層への電荷の注入という機構に影響を及ぼすことなく、電位安定性に優れた電子写真感光体を提供することができる。

【0077】

この電荷輸送層の上に設ける層に用いる結着剤樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスチレン、PMMA等のアクリル樹脂、ポリスチレン-PMMA共重合体、フェノール樹脂、シロキサン樹脂、エポキシ樹脂、イソシアネート等が挙げられる。これらの樹脂の中では、熱可塑性樹脂についてはポリカーボネート、ポリアリレートが好ましいが、フェノール樹脂、シロキサン樹脂などの硬化性樹脂のほうがより好ましい。

【0078】

本発明の電子写真感光体を用いた電子写真装置の具体例を図2に示す。この装置は、電子写真感光体11の周面上に一次帯電用部材13、像露光手段14、現像手段15、転写手段16が配置されている。

【0079】

画像形成の方法は、まず、一次帯電用部材13に電圧を印加し、感光体11の表面を帯電し、像露光手段14によって原稿に対応した画像を感光体11の表面に像露光し、静電潜像を形成する。次に、現像手段15中のトナーを感光体11に付着させることにより感光体11上の静電潜像を現像（可視増加）する。さらに、感光体11上に形成されたトナー像を供給された紙などの転写材17上に転写手段16によって転写し、転写材17に転写されずに感光体11上に残った残トナーをクリーニング手段19等で回収する。近年、クリーナーレスシステムも研究され、残トナーを直接、現像手段等で回収することもできる。更に、前露光手段20からの前露光により除電処理がされた後、繰り返し画像形成に使用される。なお、前露光手段は必ずしも必要ではない。

【0080】

この画像形成装置において、像露光手段14の光源はハロゲン光、蛍光灯、レーザー光、LEDなどを用いることができる。また必要に応じて他の補助プロセスを加えてもよい。

【0081】

本発明において、上述の感光体 11、1 次帯電手段 13、現像手段 15 及びクリーニング手段 19 等の構成要素のうち、複数のものをプロセスカートリッジとして一体に結合して構成し、このプロセスカートリッジを複写機やプリンター等の電子写真装置本体に対して着脱可能に構成してもよい。例えば 1 次帯電手段 13、現像手段 15 およびクリーニング手段 19 の少なくとも 1 つを感光体 11 と共に一体に支持してカートリッジ化し、装置本体のレール 22 等の案内手段を用いて装置本体に着脱可能なプロセスカートリッジ 21 とすることができる。

【0082】

また、画像露光には、電子写真装置が複写機やプリンターである場合には、原稿からの反射光や透過光を用いる。あるいは、原稿を信号化し、この信号に従って行われるレーザービームの走査、LED アレイの駆動及び液晶シャッターアレイの駆動等により照射される光を用いる。

【0083】

【実施例】

次に、本発明を実施例により説明する。ただし、本発明の実施の形態はこれらに限定されるものではない。

【0084】

<化合物例 1 ～ 11>

本発明のアクリル系共重合体の化合物例を表にまとめて示した。

【0085】

【表 16】

化合物例	ポリフルオロオレフィン含有ユニット:X	アルキレンオキサイド含有ユニット:Y	アルキル鎖含有ユニット:Z	Mw	X:Y:Z
1	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{F}$	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})=\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_5\text{OH}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ CH_2CH_2	4800	25:45:30
2	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_7\text{F}$	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})=\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_7\text{OH}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ CH_2CH_2	16000	30:45:25
3	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{F}$	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})=\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_7\text{OH}$	無し	7800	35:85:0
4	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_6\text{OH}$ $\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{F}$	無し	無し	7200	100:0:0
5	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_6\text{OH}$ $\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{F}$	無し	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ CH_2CH_2	11000	65:0:35
6	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{F}$	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})=\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OH}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ CH_2CH_2	13400	30:40:30
7	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{F}$	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})=\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_5\text{OCH}_3$	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ CH_2CH_2	9670	25:30:45
8	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{F}$	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})=\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OH}$	無し	1500	55:45:0
9	無し	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})=\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_7\text{OCH}_3$ OH	無し	6340	0:100:0
10	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{13}\text{F}$	無し	無し	2200	100:0:0
11	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_6\text{OH}$ $\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{F}$	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})=\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OH}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ CH_2CH_2	45000	20:40:40

※ 化合物例 4、5 はポリフルオロオレフィンユニットとアルキレンオキサイドユニットを同時に含む例である。

【0086】

※ Mw はゲルパーミッションカラムクロマトグラフィー (GPC) による測定で得られた値であり、ポリスチレン換算の数平均分子量である。

【0087】

<実施例 1>

長さ 260.5 mm、直径 30 mm のアルミニウムシリンダー (JIS A3003 アルミニウムの合金) を支持体として、この上にポリアミド樹脂 (商品名

: アミラン CM8000、東レ製) の 5 質量% メタノール溶液を浸漬法で塗布し、 $0.5\ \mu\text{m}$ の下引き層を設けた。

【0088】

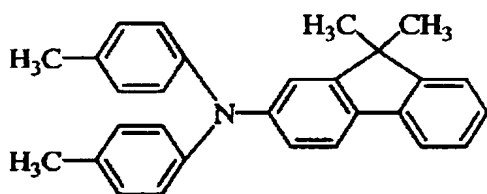
次に、電荷発生物質として $\text{Cu K}\alpha$ の X 線回折における回折角の $2\theta \pm 0.2$ の 28.1° に最も強いピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニンの結晶 3 質量部と結着剤樹脂としてポリビニルブチラール 2 質量部をシクロヘキサノン 100 質量部に添加し、 $1\text{ mm } \phi$ ガラスビーズ入りサンドミルで 1 時間分散し、これにメチルエチルケトン 100 質量部を加えて希釈して電荷発生層用塗料を調製し、上記下引き層上に浸漬塗布し、 90°C で 10 分間乾燥して、膜厚 $0.15\ \mu\text{m}$ の電荷発生層を形成した。

【0089】

次いで、下記構造式

【0090】

【化 12】



の電荷輸送物質化合物 8.5 部、及び、ビスフェノール Z 型ポリカーボネート樹脂 (商品名: Z-200、三菱ガス化学(株)製) 10 部並びに化合物例 1 のアクリル系共重合体 1.0 部を、モノクロロベンゼン 50 部とテトラヒドロフラン 30 部に溶解した。この溶液を、前記電荷発生層上に浸漬塗布し、 110°C 、1 時間で熱風乾燥して、 $17\ \mu\text{m}$ の電荷輸送層を形成した。

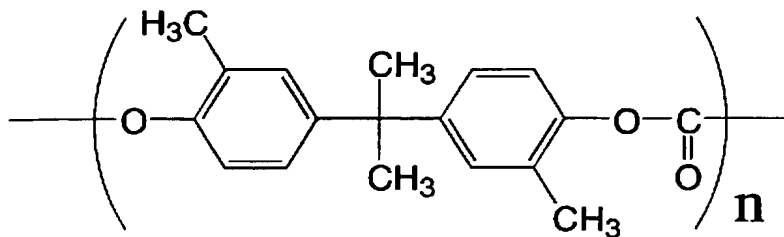
【0091】

<実施例 2>

実施例 1 において、電荷輸送層中のポリカーボネート樹脂を下記構造式で表される粘度平均分子量が 38000 であるポリカーボネートに変えた以外は全て同様にして電子写真感光体を作製した。

【0092】

【化 13】



<実施例 3>

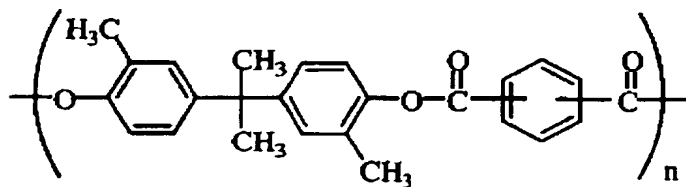
長さ 260.5 mm、直径 30 mm のアルミニウムシリンダー（JIS A3003 アルミニウムの合金）を支持体として、この上にポリアミド樹脂（商品名：アミラン CM8000、東レ製）の 5 質量% メタノール溶液を浸漬法で塗布し、0.5 μ m の下引き層を設けた。次いで電荷発生層を、Cu K α の X 線回折スペクトルにおける回折角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ の 9.0° 、 14.2° 、 23.9° 、 27.1° に強いピークを有するところの、オキシチタニウムフタロシアニン顔料 4 部、ポリビニルブチラル樹脂 BX-1（積水化学（株）製）2 部、および、シクロヘキサノン 80 部を、 ϕ 1 mm ガラスビーズ入りサンドミル装置で、4 時間ほど分散した。この溶液を、前記下引き層上に塗布し、105 $^\circ$ C、10 分熱風乾燥して、0.22 μ m の電荷発生層を形成した。

【0093】

更に、実施例 2 において、電荷輸送層中のポリカーボネート樹脂を下記構造で表される粘度平均分子量 89000 のポリエステル樹脂に変えた以外は全て同様にして電子写真感光体を作製した。

【0094】

【化 14】



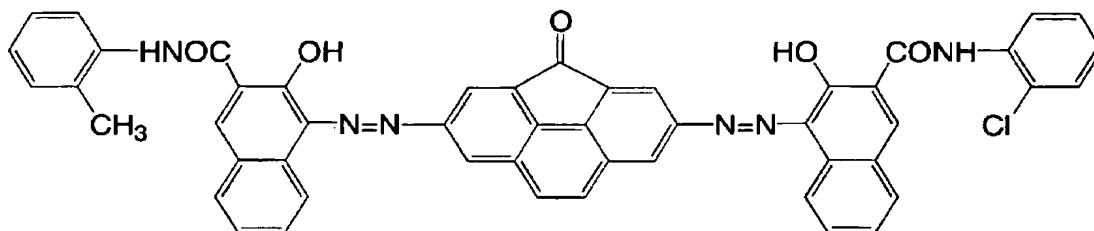
<実施例 4>

実施例 1 において、電荷発生材料を下記構造式のビスアゾ顔料化合物に変えた

以外は同様にして、電子写真感光体を作製した。

【0095】

【化15】



<実施例 5～7>

実施例 1 において、アクリル系共重合体を化合物例 2～4 に変えた以外は同様にして感光体を作製した。

【0096】

<比較例 1>

実施例 1 において、アクリル系共重合体を全く加えなかった以外は同様にして感光体を作製した。

【0097】

<比較例 2、3>

実施例 1 において、アクリル系共重合体を化合物例 1 から、それぞれ 9、10 に変えた以外は全て同様にして感光体を作製した。

【0098】

上記の実施例、比較例で作製した電子写真感光体を、キヤノン製レーザープリンター：LBP-NX (ローラー帯電、直流/交流重畳、ウレタンゴム製クリーニングブレードにる残トナーのクリーニング) を用い、気温 5℃/湿度 15 RH% (LL 環境)、及び気温 32.5℃/湿度 80 RH% (HH 環境) の各環境にて 7000 枚の耐久試験を行った。評価結果項目として、耐久前後の画像品位、LL 環境における電位変動 (連続通紙出力 50 枚前後の明電位の差)、HH 環境における画像ボケ、水に対する感光体表面の接触角を比較し、表にまとめて示した。

【0099】

【表 17】

感光体例	アクリル系化合物	耐久試験後の画像品位	HH接触角	LL環境下電位変動
実施例 1	1	良好	103°	22Vアップ
2	1	良好	102°	25Vアップ
3	1	良好	96°	30Vアップ
4	1	良好	103°	35Vアップ
5	2	良好	101°	25Vアップ
6	3	良好	100°	27Vアップ
7	4	良好	105°	21Vアップ
比較例 1	無し	カブリ、傷	85°	20Vアップ
2	9	LL濃度薄、HHボケ、傷	67°	85Vアップ
3	10	傷	84°	25Vアップ

これらの結果より、本発明のアクリル系化合物を含有する電荷輸送層を表面層とする感光体は、耐久試験後の画像品位も安定して良好であり、又電位変動も大きくなく、かつ接触角も高水準を維持していることが認められる。これらのうち、電位変動は電荷発生材料がアゾ化合物であるよりも、フタロシアニン類のほうが小さかったが、これは電荷の発生形態が界面型といわれるアゾ顔料系の電荷発生材料のほうが、バルク型といわれるフタロシアニン類よりも、CTLに含有された本発明のアクリル系共重合体の影響を受けやすいのではないと思われる。アクリル系化合物の中でも、ポリフルオロオレフィンユニットを含有せずアルキレンオキサイドユニットのみを含有する化合物を含有した電荷輸送層を持つ感光層の場合は、電位変動が大きいばかりではなく、HHにおいては接触角の低下が激しく、画像ボケを生じた。逆に、アルキレンオキサイドユニットを含有せずポリフルオロオレフィンユニットのみを含有する化合物を含有した電荷輸送層を持つ感光層の場合は、当初高かった接触角が耐久試験のごく初期の段階でアクリル化合物無添加の感光体(比較例1)と同等となった。これはアルキレンオキサイド含有アクリルやアルキル鎖含有アクリルによるアンカー効果がないため、ポリフルオロオレフィンユニットのみを含有するアクリル化合物の表面移行性による現象と考えられる。

【0100】

<実施例 8>

実施例 1 において、電荷輸送層を以下の様に作製した以外は同様にして電子写

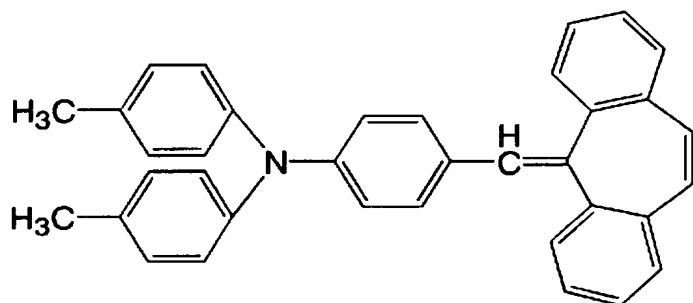
真感光体を作製した。

【0101】

下記構造式

【0102】

【化16】



の電荷輸送物質化合物 8. 5 部、及び、ビスフェノール Z 型ポリカーボネート樹脂（商品名：Z-400、三菱ガス化学(株)製）10 部並びに化合物例 1 のアクリル共重合体 1. 0 部を、モノクロロベンゼン 40 部及びテトラヒドロフラン 40 部に溶解した後に、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の微粒子：L-2（ダイキン化学工業(株)製）を 3. 6 部添加し、ホモジナイザーで溶液が均一になるまで攪拌し、更にマイクロフルイタイザー（(株)月島機械社製）を用いて圧力 58. 9 MPa（600 kgf/cm²）にて、PTFE 粒子を分散した。

【0103】

分散後の PTFE の体積平均粒径を粒度分布測定装置（堀場製作所製）にて測定したところ、粒径は 0. 21 μ m であった。この分散溶液を用いて電荷発生層上に浸漬塗布し、110℃で1時間乾燥させて、17 μ m の電荷輸送層を設けた。

【0104】

<実施例 9～11>

実施例 3 において、電荷輸送層中のアクリル共重合体をそれぞれ化合物例 5、6、7 に変えた以外は同様にして感光体を作製した。

【0105】

<実施例 12>

実施例 8 において、P T F E 微粒子の代わりにシリコン微粒子を用いた以外は同様にして感光体を作製した。

【 0 1 0 6 】

< 比較例 4 >

実施例 1 2 において、化合物例 1 のアクリル系共重合体を添加しなかった以外は同様にして電子写真感光体を作製した。

【 0 1 0 7 】

< 比較例 5 >

実施例 1 2 において、化合物例 1 のアクリル系共重合体の代わりに、イソオクチルフェニルポリエトキシエタノール表面活性剤（トリトン (T R I T O N 、商標) X - 1 0 2、ローム・アンド・ハース、フィラデルフィア、ペンシルバニア）を添加した以外は同様にして電子写真感光体を作製した。

【 0 1 0 8 】

< 比較例 6 >

実施例 1 2 において、化合物例 1 のアクリル系共重合体の代わりに化合物例 8 を用いた以外は同様にして電子写真感光体を作製した。

【 0 1 0 9 】

< 比較例 7 >

実施例 8 において、化合物例 1 のアクリル系共重合体の代わりに数平均分子量が 2 0 0 0 未満である D S - 4 0 6 (ダイキン化学工業(株)製)を用いた以外は同様にして、電子写真感光体を作製した。

【 0 1 1 0 】

これらの電子写真感光体作製に用いた電荷輸送層塗料のうち、樹脂微粒子を分散しているものについては、その分散粒径(体積平均粒径)を粒度分布測定装置（堀場製作所製）にて測定した。

【 0 1 1 1 】

上記の実施例、比較例で作製した電子写真感光体を、キャノン製レーザープリンター：L B P - N X（ローラー帯電、直流／交流重畳、ウレタンゴム製クリーニングブレードにる残トナーのクリーニング）を用い、気温 5℃／湿度 1 5 R H

% (LL環境) 及び気温 32.5℃/湿度 80RH% (HH環境) の各環境にて、7000枚の耐久試験を行った。評価結果項目として、耐久前後の画像品位、細線の再現性、LL環境における電位変動 (連続通紙出力 50枚前後の明電位の差)、HH環境における水に対する感光体表面の接触角、通紙耐久 1000枚当たりの感光体の磨耗量を比較し、上記分の散粒径と併せて表にまとめて示した。

【0112】

【表18】

	感光体例	アクリル系 化合物例	樹脂粒子	分散粒径	細線の 再現性	耐久試験後 の画像品位	HH接触角	削れ量 μm/1K枚	LL環境下 電位変動
実施例	8	1	PTFE	0.21 μm	良好	良好	112°	0.65	22Vアップ
	9	5	PTFE	0.25 μm	良好	良好	109°	0.67	25Vアップ
	10	6	PTFE	0.20 μm	良好	良好	113°	0.63	22Vアップ
	11	7	PTFE	0.32 μm	良好	良好	107°	0.68	26Vアップ
	12	1	シリコーン	0.37 μm	良好	良好	104°	0.69	28Vアップ
比較例	1	無し	無し	—	良好	カブリ、傷	85°	1.32	20Vアップ
	4	無し	シリコーン	測定不可能	線のトビ	周傷	92°	0.87	21Vアップ
	5	(トリトン)	シリコーン	1.55 μm	線の細り	周傷/濃度低下	93°	0.86	62Vアップ
	6	8	シリコーン	2.32 μm	線の細り	周傷	91°	0.89	30Vアップ
	7	(DS-406)	PTFE	0.89 μm	線の細り	若干のホケ	95°	0.85	45Vアップ

この結果より、電荷輸送層に樹脂微粒子並びに本発明のアクリル系共重合化合物との両方を含有する感光体は耐久試験における磨耗量が少なく、電位変動も大きくなく、かつ細線の再現性も良好であり、更にHH環境における耐久試験においても感光体表面の接触角を高く維持している。これに対し、電荷輸送層に本発明のアクリル系共重合化合物を添加しない状態で樹脂微粒子を含有させた感光体は、細線の再現性が劣る結果になったが、これは各電荷輸送層塗料中の樹脂微粒子の分散粒径から以下の様に予想される。即ち、比較例 4～7 の感光体においては、電荷輸送層中においても樹脂微粒子がかなり凝集しているために、像露光が散乱されたための静電潜像の乱れによるものと考えられる。また、比較例 4～7 の感光体においては、耐久後の感光体表面には、多くの周傷が認められるが、これらの傷の起点は、感光体表面上に存在する微小な突起である場合が多かった。これらの微小突起物を詳細に分析した結果、全て樹脂微粒子の凝集物であることが分かった。

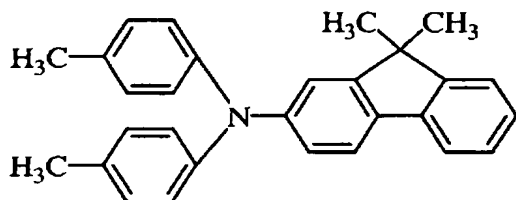
【0113】

<実施例 13>

下記構造式

【0114】

【化17】



の電荷輸送物質化合物 5.0 部、及び、ビスフェノール Z 型ポリカーボネート樹脂（商品名：Z-800、三菱ガス化学(株)製）10 部並びに化合物例 1 のアクリル系共重合体 3.0 部を、モノクロロベンゼン 100 部とテトラヒドロフラン 300 部に溶解し、比較例 1 と同じ手順で作製した感光体の上にスプレー塗布し、3 μ m の表面層を設けた。

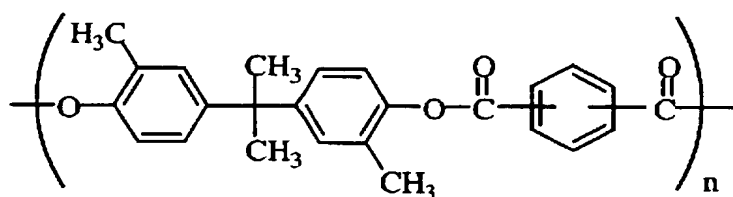
【0115】

<実施例 14>

実施例 13 において表面層の結着剤樹脂として、ビスフェノール Z 型ポリカーボネート樹脂の代わりに、下記構造式で表される粘度平均分子量が 12000 のポリエステル樹脂に変えた以外は同様にして電子写真感光体を作製した。

【0116】

【化18】



<実施例 15>

実施例 13 において、化合物例 1 の代わりに化合物例 7 のアクリル系共重合体を用いた以外は同様にして電子写真感光体を作製した。

【0117】

<実施例 16>

実施例 14 において、化合物例 1 の代わりに化合物例 5 のアクリル系共重合体を用いた以外は同様にして電子写真感光体を作製した。

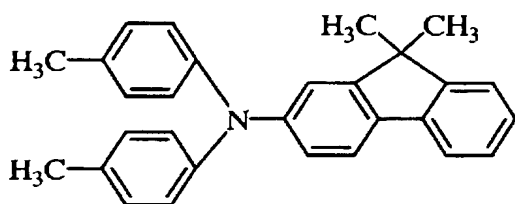
【0118】

<実施例 17>

下記構造式

【0119】

【化 19】



の電荷輸送物質化合物 5.0 部、及び、ビスフェノール Z 型ポリカーボネート樹脂（商品名：Z-800、三菱ガス化学(株)製）10 部並びに化合物例 1 のアクリル系共重合体 3.0 部を、モノクロロベンゼン 100 部とテトラヒドロフラン 100 部に溶解した後に、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の微粒子：L-2（ダイキン化学工業(株)製）を 3.6 部添加し、ホモジナイザーで溶液が均一になるまで攪拌し、更にマイクロフルイタイザー（(株)月島機械社製）を用いて圧力 58.9 MPa（600 kgf/cm²）にて、PTFE 粒子を分散した。

【0120】

この分散液に更にテトラヒドロフラン 300 部を添加した後、比較例 1 と同じ手順で作製した感光体の上にスプレー塗布し、3 μm の表面層を設けた。

【0121】

<実施例 18>

実施例 11 において、表面層の結着剤樹脂としてビスフェノール Z 型ポリカーボネート樹脂の代わりに、実施例 14 で用いたポリエステル樹脂に変えた以外は同様にして感光体を作製した。

【0122】

<実施例 19>

実施例 17 の表面層中の樹脂粒子を P T F E 粒子からシリコン樹脂微粒子に代えた以外は同様にして電子写真感光体を作製した。

【0123】

<実施例 20>

実施例 18 の表面層中の樹脂粒子を P T F E 粒子からシリコン樹脂微粒子に代えた以外は同様にして電子写真感光体を作製した。

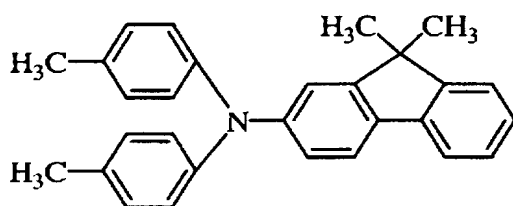
【0124】

<比較例 8>

下記構造式

【0125】

【化 20】



の電荷輸送物質化合物 5.0 部、及び、粘度平均分子量 20000 のビスフェノール A 型ポリカーボネート樹脂 10 部を、モノクロロベンゼン 100 部とテトラヒドロフラン 300 部に溶解し、比較例 1 と同じ手順で作製した感光体の上にスプレー塗布し、2 μ m の表面層を設けた。

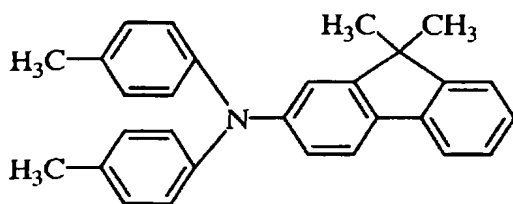
【0126】

<比較例 9>

下記構造式

【0127】

【化 2 1】



の電荷輸送物質化合物 5.0 部、及び、粘度平均分子量 20000 のビスフェノール A 型ポリカーボネート樹脂 10 部並びに化合物例 10 のアクリル系化合物 2.0 部を、モノクロロベンゼン 100 部とテトラヒドロフラン 300 部に溶解し、比較例 1 と同じ手順で作製した感光体の上にスプレー塗布し、 $2\mu\text{m}$ の表面層を設けた。

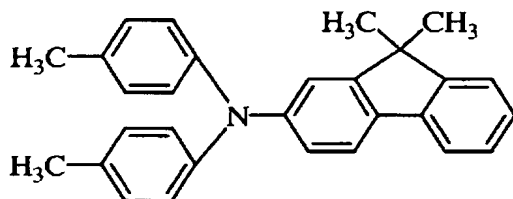
【0128】

<比較例 10>

下記構造式

【0129】

【化 2 2】



の電荷輸送物質化合物 5.0 部、及び、ビスフェノール Z 型ポリカーボネート樹脂（商品名：Z-200、三菱ガス化学(株)製）10 部を、モノクロロベンゼン 100 部とテトラヒドロフラン 100 部に溶解した後に、シリコーン樹脂微粒子を 3.6 部添加し、ホモジナイザーで溶液が均一になるまで攪拌し、更にマイクロフルイタイザー（(株)月島機械社製）を用いて圧力 58.9 MPa (600 kgf/cm^2) にて、PTFE 粒子を分散した。この分散液に更にテトラヒドロフラン 300 部を添加した後、比較例 1 と同じ手順で作製した感光体の上にスプレー塗布し、 $4\mu\text{m}$ の表面層を設けた。

【0130】

これらの電子写真感光体作製に用いた表面層塗料のうち、樹脂微粒子を分散しているものについては、その分散粒径(体積平均粒径)を粒度分布測定装置(堀場製作所製)にて測定した。

【0131】

上記の実施例、比較例で作製した電子写真感光体を、キヤノン製レーザープリンター:LBPNX(ローラー帯電、直流/交流重畳、ウレタンゴム製クリーニングブレードに於ける残トナーのクリーニング)を用い、気温5℃/湿度15RH%(LL環境)及び気温32.5℃/湿度80RH%(HH環境)の各環境にて、8000枚の耐久試験を行った。評価結果項目として、耐久前後の画像品位、細線の再現性、LL環境における電位変動(連続通紙出力50枚前後の明電位の差)、HH環境における水に対する感光体表面の接触角、通紙耐久1000枚当たりの感光体の磨耗量を比較し、上記分の散粒径と併せて表にまとめて示した。

【0132】

【表19】

感光体例	系化合物例	樹脂粒子	分散粒径	細線の再現性	耐久試験後の画像品位	HH接触角	$\mu\text{m}/1\text{K}$ 枚	LL環境下電位変動
実施例 13	1	無し	—	良好	良好	104°	0.87	12Vアップ
14	1	無し	—	良好	良好	97°	0.77	10Vアップ
15	7	無し	—	良好	良好	101°	0.85	11Vアップ
16	5	無し	—	良好	良好	99°	0.75	12Vアップ
17	1	PTFE	0.22 μm	良好	良好	113°	0.41	13Vアップ
18	7	PTFE	0.21 μm	良好	良好	105°	0.35	12Vアップ
19	1	シリコーン	0.35 μm	良好	良好	105°	0.44	10Vアップ
20	1	シリコーン	0.36 μm	良好	良好	102°	0.32	12Vアップ
比較例 8	無し	無し	—	良好	傷	85°	1.31	10Vアップ
9	10	無し	—	良好	傷	84°	1.23	15Vアップ
10	無し	シリコーン	測定不可能	線の細り	周傷	91°	0.98	12Vアップ

これらの結果より、本発明のアクリル系化合物を含有する表面層を持つ電子写真感光体は、耐久試験後の画像品位も安定して良好であり、又電位変動もかなり小さく、かつ接触角も高水準を維持していることが認められる。しかしながら、アルキレンオキサイドユニットを含有せずポリフルオロオレフィンユニットのみを含有する化合物を含有した表面層を持つ感光層の場合は、当初高かった接触角が耐久試験のごく初期の段階でアクリル化合物無添加の感光体(比較例8)と同等となった。これはアルキレンオキサイド含有アクリルやアルキル鎖含有アクリル

によるアンカー効果がないため、ポリフルオロオレフィンユニットのみを含有するアクリル化合物の表面移行性による現象と考えられる。

【0133】

また、表面層に樹脂微粒子並びに本発明のアクリル系共重合化合物との両方を含有する感光体は耐久試験における磨耗量が少なく、かつ細線の再現性も良好であり、更にHH環境における耐久試験においても感光体表面の接触角を高く維持している。更に、電位変動という点に着目すれば、実施例1～12に比べ、実施例13～20のほうが小さいことがわかるが、これは本発明のアクリル系共重合化合物を含有する層が、直接電荷輸送層に接していないため、電荷発生効率や電荷発生層から電荷輸送層への電荷の注入が妨げられなかったためと考えられる。これに対し、表面層に本発明のアクリル系共重合化合物を添加しない状態で樹脂微粒子を含有させた比較例10の感光体は、細線の再現性が劣る結果になったが、これは表面層中においてシリコン樹脂微粒子の凝集のため、像露光が散乱されたための静電潜像の乱れによるものと考えられる。また、比較例10の感光体においては、耐久後の感光体表面には、多くの周傷が認められたが、これらの傷の起点は樹脂微粒子の凝集物であることが分かった。

【0134】

<実施例21>

メチルハイドロジェンシロキサンで表面処理（処理量6.5%）した平均粒径が約0.03 μm のアンチモンドープ型導電性酸化スズ粒子（商品名T-1、三菱マテリアル（株）社製）を50質量部、アセトン150質量部をサンドミルにて72時間かけて分散を行い、更に化合物例1のアクリル系共重合化合物を1.5質量部、レゾール型フェノー樹脂：PL-4852（群栄化学工業（株）製）を15質量部溶解して、表面層溶液を作製した。この溶液中に前記比較例1と同様に作製した感光体上に浸漬塗布し、155℃で60分の加熱硬化反応をおこない、電荷輸送層上に3 μm の表面層を設けた。

【0135】

<実施例22>

実施例1において、フェノール樹脂の代わりにアミノ樹脂（サイメル C-3

70、三井サイテック(株)製)を用い、アクリル系共重合化合物を化合物例2に代えた以外は、同様にして電子写真感光体を作製した。

【0136】

<実施例23>

本発明のアクリル系共重合体として化合物例1を1.3質量部、ヒドロキシ基含有電荷輸送剤として先に例示したNo. 9の電荷輸送材料を7質量部、レゾール型フェノー樹脂: PL-4852(群栄化学工業(株)製)12質量部を、エタノール73質量部に溶解し、前記比較例1と同様にして作製した感光体上に浸漬塗布し、155℃で60分の加熱硬化反応をおこない、電荷輸送層上に3μmの表面層を設けた。

【0137】

<実施例24>

本発明のアクリル系共重合体として化合物例4を1.3質量部、ヒドロキシ基含有電荷輸送剤として先に例示したNo. 14の電荷輸送材料を9質量部、テトラメトキシシランの部分重縮合物(メチルシリケート-51、コルコート(株)製)8質量部を、テトラヒドロフラン73質量部に溶解し、前記比較例1と同様にして作製した感光体上にスプレー塗布し、155℃で60分の加熱硬化反応をおこない、電荷輸送層上に3μmの表面層を設けた。

【0138】

<実施例25>

本発明のアクリル系共重合体として化合物例5を1.3質量部、ヒドロキシ基含有電荷輸送剤として先に例示したNo. 31の電荷輸送材料を9質量部、イソシアネート樹脂8質量部を、アセトン63質量部に溶解し、前記比較例1と同様にして作製した感光体上にスプレー塗布し、155℃で60分の加熱硬化反応をおこない、電荷輸送層上に3μmの表面層を設けた。

【0139】

<実施例26>

本発明のアクリル系共重合体として化合物例3を1.3質量部、ヒドロキシ基含有電荷輸送剤として先に例示したNo. 9の電荷輸送材料を9質量部、アミノ

樹脂(サイメル S-720、三井サイテック(株)製)8質量部を、酢酸エチル73質量部に溶解し、前記比較例1と同様にして作製した感光体上にスプレー塗布し、155℃で60分の加熱硬化反応をおこない、電荷輸送層上に3 μ mの表面層を設けた。

【0140】

<実施例27～32>

実施例21において、ヒドロキシ基含有電荷輸送材料をそれぞれ、表中の34、51、38、56、61、62とし、本発明のアクリル系共重合体及び溶媒を下記表の通りに代えた以外は同様にして、感光体を作製した。

【0141】

<比較例11>

実施例22において、本発明のアクリル系共重合化合物を添加せず、溶剤をエタノールに代えた以外は同様にして電子写真感光体を作製した。

【0142】

<比較例12>

ヒドロキシ基含有電荷輸送剤として先に例示したNo. 51の電荷輸送材料を9質量部、アミノ樹脂(サイメル S-370、三井サイテック(株)製)8質量部を、アセトン73質量部に溶解し、前記比較例1と同様にして作製した感光体上にスプレー塗布し、155℃で60分の加熱硬化反応をおこない、前記比較例1と同様にして作製した感光体上にスプレー塗布し、3 μ mの表面層を設けた。

【0143】

<比較例13>

比較例12において、表面層塗料に化合物例9のアクリル系化合物を溶解した以外は、同様にして感光体を作製した。

【0144】

<比較例14>

比較例13において、化合物例9のアクリル系化合物の代わりに化合物例10を用いた以外は同様にして電子写真感光体を作製した。

【0145】

上記の実施例、比較例で作製した電子写真感光体を先ず表面状態を観察し、次いで、キヤノン製レーザープリンター：LBP-NX（ローラー帯電、直流／交流重畳、ウレタンゴム製クリーニングブレードによる残トナーのクリーニング）を用い、気温5℃／湿度15RH%（LL環境）、及び気温32.5℃／湿度80RH%（HH環境）の各環境にて7000枚の耐久試験を行った。評価結果項目として、耐久前後の画像品位、LL環境における電位変動（連続通紙出力50枚前後の明電位の差）、HH環境における画像ボケ、水に対する感光体表面の接触角を比較し、表にまとめて示した。

【0146】

【表20】

感光体例	アクリル系化合物	CTM No.	溶剤	表面層	耐久試験後の画	HH接触角	LL環境下電位変動
実施例 21	1	(SnO ₂)	アセトン	均一	良好	95°	28Vアップ
22	2	(SnO ₂)	アセトン	均一	良好	92°	30Vアップ
23	1	9	エタノール	均一	良好	96°	24Vアップ
24	4	14	THF	均一	良好	96°	23Vアップ
25	5	31	アセトン	均一	良好	97°	26Vアップ
26	3	9	酢酸エチル	若干白濁	良好	93°	30Vアップ
27	7	34	メタノール	均一	良好	94°	22Vアップ
28	1	51	ジエチルエーテル	若干白濁	良好	99°	32Vアップ
29	3	38	メタノール	均一	良好	92°	24Vアップ
30	4	56	1-フロハノール	均一	良好	94°	23Vアップ
31	5	61	アセトン	均一	良好	98°	26Vアップ
32	6	62	メタノール	均一	良好	91°	21Vアップ
比較例 11	無し	(SnO ₂)	エタノール	均一	HHボケ	73°	26Vアップ
12	無し	51	アセトン	ハジキ	若干HHボケ	74°	26Vアップ
13	9	51	アセトン	若干ハジキ	HH流れ	60°	49Vアップ
14	10	51	アセトン	均一	若干HHボケ	73°	24Vアップ

これらの結果より、本発明のアクリル系化合物を含有する表面層を持つ電子写真感光体は、耐久試験後の画像品位も安定して良好であり、又電位変動も大きくなく、かつ接触角も高水準を維持していることが認められる。しかしながら、アルキレンオキサイドユニットを含有せずポリフルオロオレフィンユニットのみを含有する化合物を含有した表面層を持つ感光層（比較例14）の場合は、当初高かった接触角が耐久試験のごく初期の段階でアクリル化合物無添加の感光体（比較例12）と同等となった。これはアルキレンオキサイド含有アクリルやアルキル鎖含有アクリルによるアンカー効果がないため、ポリフルオロオレフィンユニットのみを含有するアクリル化合物の表面移行性による現象と考えられる。アクリ

ル系化合物の中でも、ポリフルオロオレフィンユニットを含有せずアルキレンオキサイドユニットのみを含有する化合物を含有した表面層を持つ感光層(比較例 13)の場合は、電位変動が大きいばかりではなく、HHにおいては接触角の低下が激しく、画像流れを生じた。

【0147】

また、実施例 26、28 の感光体表面は、実用上大きな問題の無いレベルではあるが若干白濁していた。これはこれらの表面層形成時に使用した溶剤の δa が 2.5 より小さい(酢酸エチル、ジエチルエーテルとも $\delta a = 2.0$) ため、本発明のアクリル系共重合体の溶解性がそれほど高くないことに起因すると考えられる。また、比較例 12、比較例 13 の表面は、若干表面層塗料のハジキがみられたが、本発明のアクリル系共重合体を添加してある感光体においては、ハジキは見られず、本発明のアクリル系共重合体を添加することで電荷輸送層のような比較的極性の低い樹脂表面に、極性の高い層を設ける際のレベリング作用も期待できることが分かった。

【0148】

また、耐久試験後の実施例 1～7 や比較例 11～14 の感光体表面に比べ、実施例 21～32 の感光体表面に生じている傷は大変浅く、硬化性表面層に本発明のアクリル系共重合体を含有させることで、感光体の耐久性に対し、より効果的であることがわかった。

【0149】

<実施例 33>

メチルヒドロジェンシロキサンで表面処理(処理量 6.5%)した平均粒径が約 $0.03 \mu\text{m}$ のアンチモンドープ型導電性酸化スズ粒子(商品名 T-1、三菱マテリアル(株)社製)を 50 質量部、エタノール 150 質量部をサンドミルにて 72 時間かけて分散を行い、更に化合物例 4 のアクリル系共重合化合物を 0.85 質量部、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の微粒子：L-2 (ダイキン化学工業(株)製)を 15 部添加し、ホモジナイザーで溶液が均一になるまで攪拌し、更にマイクロフレイタイザー((株)月島機械社製)を用いて圧力 58.9 MPa (600 kgf/cm^2) にて、PTFE 粒子を分散した。

【0150】

この分散液にレゾール型フェノール樹脂(XPL-8264E、群栄化学工業(株)製)を30質量部溶解し、前記比較例1と同様にして作製した感光体上に浸漬塗布し、155℃で60分の加熱硬化反応をおこない、電荷輸送層上に3 μ mの表面層を設けた。

【0151】

<実施例34>

実施例33においてフェノール樹脂の代わりにアミノ樹脂(サイメル C-701、三井サイテック(株)製)を用いた以外は、同様にして感光体を作製した。

【0152】

<実施例35>

エタノール100質量部に、化合物例2のアクリル系共重合化合物を0.75質量部、PTFE微粒子:L-2(ダイキン化学工業(株)製)を10部添加し、ホモジナイザーで溶液が均一になるまで攪拌し、更にマイクロフルイタイザー(株)月島機械社製)を用いて圧力58.9MPa(600kgf/cm²)にて、PTFE粒子を分散した。

【0153】

この分散液にフェノール樹脂(PL-4852、群栄化学工業(株)製)を28質量部、ヒドロキシ基含有電荷輸送剤として例示化合物No. 9を22質量部溶解し、前記比較例1と同様にして作製した感光体上に浸漬塗布し、155℃で60分の加熱硬化反応をおこない、電荷輸送層上に3 μ mの表面層を設けた。

【0154】

<実施例36~44>

実施例35において、樹脂微粒子、アクリル系共重合化合物、フェノール樹脂、ヒドロキシ基含有化合物を下記表の通りに代えた以外は全て同様にして電子写真感光体を作製した。

【0155】

<実施例45>

メタノール250質量部に、化合物例1のアクリル系共重合化合物を0.75

質量部、P T F E 微粒子：L-2（ダイキン化学工業(株)製）を10部添加し、ホモジナイザーで溶液が均一になるまで攪拌し、更にマイクロフルイタイザー（(株)月島機械社製）を用いて圧力58.9MPa（600kgf/cm²）にて、P T F E 粒子を分散した。この分散液にヒドロキシ基含有電荷輸送剤として例示化合物No. 61を40質量部溶解し、前記比較例1と同様にして作製した感光体上に浸漬塗布し、155℃で60分の加熱硬化反応をおこない、電荷輸送層上に2μmの表面層を設けた。

【0156】

<実施例46、47>

実施例45のヒドロキシ基含有電荷輸送剤をそれぞれ、例示化合物62、63に代えた以外は同等にして感光体を作製した。

【0157】

<比較例15>

実施例34にて、本発明のアクリル系共重合化合物を添加しなかった以外は全て同様にして感光体を作製した。

【0158】

<比較例16>

実施例36において、本発明のアクリル系共重合化合物を添加しなかった以外は全て同様にして感光体を作製した。

【0159】

<比較例17>

実施例36において、本発明のアクリル系共重合化合物の代わりに例示化合物9のアクリル系重合体に代えた以外は同様にして感光体を作製した。

【0160】

<比較例18>

実施例36において、本発明のアクリル系共重合化合物の代わりに例示化合物11のアクリル系重合体に代えた以外は同様にして感光体を作製した。

【0161】

これらの電子写真感光体作製に用いた表面層塗料において、樹脂微粒子の分散

粒径(体積平均粒径)を粒度分布測定装置(堀場製作所製)にて測定した。

【0162】

上記の実施例、比較例で作製した電子写真感光体を、キヤノン製レーザープリンター：LBP-NX(ローラー帯電、直流/交流重畳、ウレタンゴム製クリーニングブレードにる残トナーのクリーニング)を用い、気温5℃/湿度15RH%(LL環境)及び気温32.5℃/湿度80RH%(HH環境)の各環境にて、20000枚の耐久試験を行った。評価結果項目として、耐久前後の画像品位、細線の再現性、LL環境における電位変動(連続通紙出力50枚前後の明電位の差)、HH環境における水に対する感光体表面の接触角、通紙耐久10000枚当たりの感光体の磨耗量を比較し、上記分の散粒径と併せて表にまとめて示した。

【0163】

【表21】

感光体例	化合物例	CTM No.	結着樹脂	樹脂粒子	分散粒径	細線の再現性	後の画像品位	HH接触角	$\mu\text{m}/10\text{K}$	LL環境下電位変動
実施例 33	4	(SnO ₂)	フェノール樹脂	PTFE	0.19	良好	良好	108	0.32	35
34	4	(SnO ₂)	アミノ樹脂	PTFE	0.21	良好	良好	104	0.33	36
35	2	9	フェノール樹脂	PTFE	0.22	良好	良好	107	0.35	23
36	3	4	アミノ樹脂	シリコーン	0.35	良好	良好	110	0.36	24
37	5	31	イソシアネート	PTFE	0.24	良好	良好	106	0.35	26
38	6	14	メチルシラート 51	PTFE	0.25	良好	良好	105	0.42	26
39	1	36	フェノール樹脂	シリコーン	0.37	良好	良好	102	0.31	26
40	2	38	フェノール樹脂	PTFE	0.23	良好	良好	105	0.35	22
41	3	56	フェノール樹脂	PTFE	0.27	良好	良好	106	0.45	21
42	1	61	フェノール樹脂	PTFE	0.24	良好	良好	102	0.34	23
43	1	62	フェノール樹脂	PTFE	0.21	良好	良好	101	0.41	24
44	1	63	フェノール樹脂	PTFE	0.22	良好	良好	104	0.33	26
45	1	61	無し	PTFE	0.23	良好	良好	109	0.37	12
46	1	62	無し	PTFE	0.26	良好	良好	102	0.36	11
47	1	63	無し	PTFE	0.25	良好	良好	101	0.35	13
比較例 15	無し	(SnO ₂)	アミノ樹脂	PTFE	2.11	線のとび	磨傷	82	0.77	37
16	無し	4	アミノ樹脂	シリコーン	1.87	線の縺り	磨傷	88	0.67	29
17	9	4	アミノ樹脂	シリコーン	1.02	線の縺り	磨傷、ホケ	64	0.98	55
18	11	4	アミノ樹脂	シリコーン	0.96	線の縺り	若干の磨傷	86	0.66	45

これらの結果より、硬化性の表面層に樹脂微粒子並びに本発明のアクリル系共重合化合物との両方を含有する感光体は耐久試験における磨耗量が極めて少なく、かつ細線の再現性も良好であり、更にHH環境における耐久試験においても、磨耗量が極めて少ないにも関わらず、感光体表面の接触角を高く維持することが可能になった。また、電位変動という点に着目すれば、表面層にも電荷輸送材料を含む感光体が少なく、特に実施例45～47の様な電荷輸送物質自体が硬化性である場合には、極めて安定した特性を発揮することが可能である。

【0164】

これに対し、表面層に本発明のアクリル系共重合化合物を添加しない状態で樹脂微粒子を含有させた比較例 1 5、1 6 の感光体は、細線の再現性が劣る結果になったが、これは表面層中においてシリコン樹脂微粒子や P T F E 粒子の凝集のため、像露光が散乱されたための静電潜像の乱れによるものと考えられる。また、比較例 1 5 ～ 1 7 の感光体においては、耐久後の感光体表面には、多くの周傷が認められたが、これらの傷の起点は樹脂微粒子の凝集物であることが分かった。また、比較例 1 7 の感光体表面においても、耐久後の感光体表面には、若干の周傷が認められ、この傷の起点は樹脂微粒子の凝集物であることが分かった。これは、比較例 1 8 で使用したアクリル系共重合体の分子量が大きすぎて、溶剤に対する溶解性が十分でなくシリコン粒子を均一に分散する作用が低減したためと予想される。

【 0 1 6 5 】

【発明の効果】

本発明により電子写真感光体の表面層は、優れた表面特性を維持することが可能である。本発明の電子写真感光体は電子写真特性を損なうことなく、高耐久と高画質の特性を有する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の、積層構造を持つ感光体を示す図である。

【図 2】

本発明の電子写真感光体を用いた電子写真装置の具体例を示す図である。

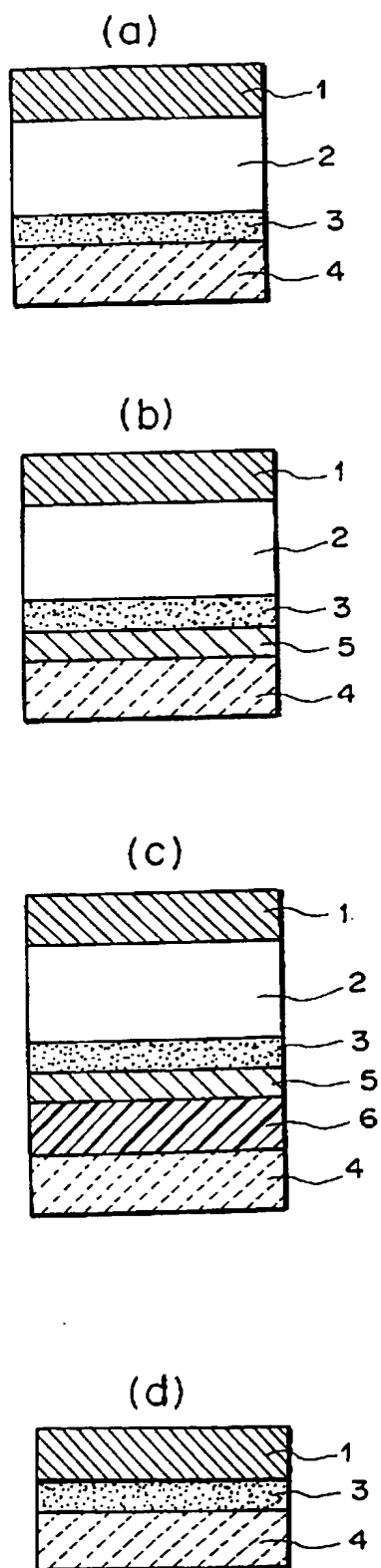
【符号の説明】

- 1 最表面層
- 2 電荷輸送層
- 3 電荷発生層
- 4 導電性支持体
- 5 結着層
- 6 下引き層
- 1 1 電子写真感光体

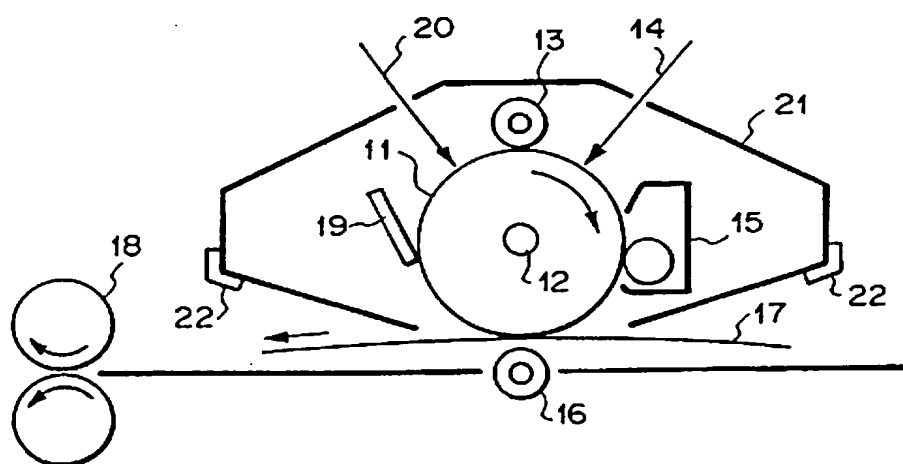
- 1 2 回転軸
- 1 3 一次帯電用部材
- 1 4 像露光手段
- 1 5 現像手段
- 1 6 転写手段
- 1 7 転写材
- 1 8 像定着手段
- 1 9 クリーニング手段
- 2 0 前露光手段

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



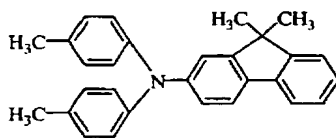
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電子写真特性を損なうことなく、高耐久、高画質の電子写真感光体を提供する。

【解決手段】 電子写真感光体の表面層は、少なくともポリフルオロアルキレンユニットとアルキレンオキサイドユニットの両方を含有するアクリル酸モノエステルの重合単位により得られた重合体、電荷輸送物質、硬化性樹脂および樹脂微粒子から構成される。該重合体としてサーフロン 393（セイミケミカル社）が挙げられる。該電荷輸送物質として下式で示される化合物が挙げられる。該硬化性樹脂としてビスフェノール Z 型ポリカーボネート樹脂、該樹脂微粒子としてポリテトラフルオロエチレンがそれぞれ挙げられる。

【化 1】



【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 2 0 5 7 9 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 0 0 7]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

氏 名

キャノン株式会社